Vergleichende Untersuchungen über Adsorption und Reaktion von Äthanol und tertiärem Butanol an Oxidoberflächen

Wolfgang Meye

1972

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546014_0059

Vergleichende Untersuchungen über Adsorption und Reaktion von Äthanol und tertiärem Butanol an Oxidoberflächen

Gravimetrische Adsorptionsmessungen,
infrarotspektroskopische Untersuchungen
und Analyse der Reaktionskinetik der Systeme
Alkohol - Aluminiumoxid, Siliciumoxid und Aluminiumsilikat

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig - Maximilians - Universität
München

vorgelegt von

Wolfgang Meye
München 1972

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Dozent Dr. H. Knözinger

2. Berichterstatter: Professor Dr. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 19. April 1972

Meiner Mutter

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1968 bis Dezember 1971 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Dres. h.c. G.-M. Schwab

danke ich für die Aufnahme in seinem Institut und sein Interesse an meinen Arbeiten.

Zu großem Dank bin ich

Herrn Universitätsdozent Dr. H. Knözinger

verpflichtet, der mir zu dieser Arbeit wertvolle Anregungen gab und mich in jeder Hinsicht unterstützte.

Der Bayerischen Akademie der Wissenschaften sei gedankt für die Möglichkeit, umfassende Rechnungen am Leibniz-Rechenzentrum München durchführen zu können.

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
II	Experimentelle Grundlagen	4
1.	Materialien	4
1.1	Kontakte	4
1.2	Dämpfe	4
1.3	Gase	4
2.	Infrarotmessungen	5
2.1	Apparatur	5
2.1.1	Küvette	6
2.1.2	Dampfgeber- und Pumpsystem	7
2.1.3	Spektrograph	7
2.2	Herstellung der Preßlinge	8
2.3	Durchführung der Messung	9
2.3.1	Vorbehandlung	9
2.3.2	Spektroskopie des Adsorbats	9
2.4	Auswertung der Spektren	11
2.4.1	Voraussetzungen der Methode	11
2.4.2	Fehlerabschätzung	13
3.	Gravimetrische Adsorptionsmessungen	13
3.1	Apparatur	13
3.2	Arbeitsbedingungen	13
3.3	Aufnahme der Isothermen	14
3.4	Eichung und Korrekturen	15
3.5	Fehlerabschätzung	15
4.	Reaktionskinetische Messungen	17
4.1	Apparatur	17
4.1.1	Analysatorteil	18
4.1.2	Reaktorteil	19
4.1.3	Temperatur- und Strömungsregelung und -messung	20
4.1.4	Durchführung der Messung	20
4.1.5	Eichung	23
4.1.6	Fehlerabschätzung	23

III	Adsorbentien	25
1.	Struktur	25
1.1	Siliciumoxid	25
1.2	Aluminiumsilikat	26
1.3	Aluminiumoxid	26
2.	Oberfläche	26
2.1	Siliciumoxid	27
2.2	Aluminiumsilikat	28
2.3	Aluminiumoxid	28
IV	Ergebnisse und Diskussion	30
1.	Oberfläche der Adsorbentien nach der Vorbehandlung	30
1.1	Siliciumoxid	30
1.2	Aluminiumsilikat	37
1.3	Aluminiumoxid	37
2.	Adsorption - gravimetrische Untersuchungen	38
2.1	Erst - Zweitisothermen	38
2.2	Adsorptionsisothermen	38
2.3	Theoretischer Ansatz	42
2.4	Verlauf der Isothermen	43
2.5	Irreversible Adsorption	44
2.5.1	Bedeutung der irreversiblen Adsorption	46
2.6	Adsorptionswärme	47
2.7	Mathematische Beschreibung des Isothermenverlaufs	51
3.	Adsorption - infrarotspektroskopische Untersuchungen	52
3.1	Äthanol - Al_2O_3	52
3.1.1	CH-Schwingungen	57
3.1.2	Äthylatstruktur	57
3.1.3	Acetatstruktur	57
3.1.4	OH-Valenzschwingungen	58
3.1.5	Quantitative Auswertung	64
3.1.6	Vergleich mit gravimetrischen Messungen	67

3.2	Tertiäres Butanol - Al_2O_3	69
3.2.1	Quantitative Auswertung und Vergleich mit gravimetrischen Messungen	73
3.3	Äthanol - SiO_2	74
3.3.1	CH-Valenzschwingungen	78
3.3.2	OH-Valenzschwingungen	78
3.3.3	Quantitative Auswertung	80
3.3.4	Vergleich mit gravimetrischen Messungen	85
3.5	Tertiäres Butanol - SiO_2	90
3.5.1	Äthanol - Aluminiumsilikat	99
3.6	Messungen an deuterierter Oberfläche und mit deuterierten Substanzen	99
4.	Zusammenfassung	101
V	Kinetik	103
1.	Grundlagen der Formalkinetik	103
1.1	Ableitung kinetischer Gleichungen aus vorgegebenen Modellen	103
1.1.1	Stationarität	104
1.1.2	Geschwindigkeitsbestimmender Schritt	105
1.1.3	Anfangsreaktionsgeschwindigkeit	108
1.1.4	Abschätzung der Güte der Näherung	109
1.1.5	Grenzen der entwickelten Kinetik	110
1.2	Aufstellung von Modellen der Reaktion	111
1.3	Statistische Auswertung	112
1.3.1	Konstantenschätzung	113
1.3.2	Vertrauensbereich	114
1.3.3	Auslese eines Modells	114
1.3.4	Anwendungsbereich	115

2.	Ergebnisse kinetischer Messungen	117
2.1	Produkte und Umsatz	117
2.2	Thermodynamische Betrachtungen	117
2.3	Kontaktzeit	118
2.4	Strömungsphänomene und Diffusion	118
2.5	Temperaturabhängigkeit	119
2.6	Konzentrationsabhängigkeit	121
2.7	Aussagen zur Kinetik	121
3.	Entwicklung kinetischer Gleichungen für die Ätherbildung	124
4.	Auswertung der Meßergebnisse	128
4.1	Verfahren	128
4.1.1	Gitterpunktsuchmethode	129
4.1.2	Beurteilung der Methode	129
4.1.3	Abschätzung der Größenordnung der Konstanten	130
4.2	Ergebnisse der Auswertung	132
4.2.1	Beispiel eines Datensatzes	132
4.2.2	Auswahl verträglicher Gleichungen	134
4.2.3	Reaktionsmechanismen	135
4.2.4	Konstanten	140
4.2.5	Ätherbildung an Al_2O_3	141
5.	Diskussion der Kinetik	144
VI	Zusammenfassung	153
	Anhang	155
	Literaturverzeichnis	162

I. Einleitung

Eine große Zahl biologisch und technisch wirtschaftlich interessanter Reaktionen läuft an Phasengrenzflächen ab und wird durch die mikroskopischen Vorgänge in der Grenzfläche gesteuert. Der Verlauf solcher Reaktionen hängt deshalb von der Art der reagierenden Molekeln sowie der Grenzfläche und den auftretenden Wechselwirkungen ab.

Während die Umlagerungsmöglichkeiten der reagierenden Molekeln durch Untersuchungen von Reaktionen in homogener Phase relativ gut bekannt sind, ist eine Beschreibung der Katalysatoroberfläche hinsichtlich der aktiven Zentren schon wesentlich schwieriger; über die Art der für den Reaktionsablauf wichtigen Wechselwirkungen, d.h. der Zwischenzustände in der adsorbierten Phase, besteht schließlich bei vielen Reaktionsklassen noch keine Einigung in der Literatur.

Beispielsweise reichen die Vorstellungen über Eliminierungsreaktionen, die besonders an der oft untersuchten Dehydratisierung von Alkoholen diskutiert werden, von Oxonium-Carbonium-Ionen-Mechanismus über Radikalmechanismen und Wasserstoffaustauschkatalyse bis zu kovalenten Zwischenstrukturen. Zusammenfassungen von diesbezüglichen Arbeiten werden von Winfield (1), in jüngerer Zeit von Pines und Manassen (2) und Knözinger (3,4) gegeben.

Zur Klärung des Mechanismus einer Reaktion werden in den letzten Jahren immer häufiger Ergebnisse unterschiedlicher Untersuchungsmethoden herangezogen, die geeignet sind, Aussagen über die Wechselwirkungen in der Phasengrenzfläche zu machen. Als besonders erfolgreich hat sich dabei die Kombination von kinetischen Messungen wie Beobachtung von Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivität mit spektroskopischen Methoden, von denen die maßgebenden Adsorptionsstrukturen unter Umständen direkt erfaßt werden, herausgestellt (5).

In der vorliegenden Arbeit werden Adsorption und Dehydration von Äthanol sowie tertiärem Butanol an Aluminiumoxid, Siliciumoxid und Aluminiumsilikat mit Hilfe dreier Methoden, nämlich gravimetrischer Adsorptionsmessungen, Infrarotspektroskopie und kinetischer Messungen sowie deren mathematischer Analyse untersucht.
Der Schwerpunkt der Arbeit liegt dabei weniger auf einer exakten Festlegung eines Mechanismus; es sollen vielmehr die Ergebnisse, die sich aus jeder Meßmethode ergeben, hinsichtlich der Wechselwirkungen in der adsorbierten Phase diskutiert und untereinander verglichen werden, um festzustellen, inwieweit sie miteinander verträglich sind und sich gegenseitig ergänzen. Zu diesem Zweck muß insbesondere verlangt werden, daß sich die Systeme während der Untersuchungen in vergleichbaren Zuständen befinden und die Ergebnisse quantitativ ausgedrückt werden können, um einen Vergleich zu ermöglichen.
Von den Adsorptionsmessungen erwarten wir thermodynamische Aussagen, die den Zustand des Systems, z.B. Konzentrationen in adsorbierter und gasförmiger Phase und die Wechselwirkungen im präkatalytischen Temperaturbereich charakterisieren. Durch Infrarot-Untersuchungen sollte es gelingen, die auftretenden Adsorptionsstrukturen näher zu spezifizieren und etwaige Änderungen bei Übergang zu Reaktionstemperaturen zu erfassen. Sofern eine sinnvolle quantitative Auswertung der Spektralbanden möglich ist, können die Konzentrationen der Strukturen berechnet und mit kinetischen Messungen verglichen werden; der Vergleich mit Adsorptionsmessungen gibt Hinweise auf die Bindungsstärken.

Die unmittelbaren Meßergebnisse kinetischer Untersuchungen bieten kaum Vergleichsmöglichkeiten mit den anderen Methoden. Sofern aber der formale Reaktionsmechanismus bekannt ist,

gewinnt man aus ihnen wiederum thermodynamische Größen, z.B. Gleichgewichtskonstanten und Aussagen über Art und Anzahl der Zwischenstufen, d.h. der Adsorptionsstrukturen.

Es werden deshalb systematisch Modelle für Oberflächenreaktionen aufgestellt und die resultierenden kinetischen Gleichungen nach den von Hougen und Watson (6) angegebenen Prinzipien berechnet. Durch Vergleich dieser theoretischen Gleichungen mit den Meßdaten kann in vielen Fällen ein wahrscheinlicher Mechanismus angegeben werden (85, 95-101).

An den hier vorliegenden Reaktionen wollen wir prüfen, welche Sicherheit solchen Bestimmungen im Rahmen rein kinetischer Messungen zukommt und ob ein gefundener Formalmechanismus anhand der Resultate der beiden anderen Methoden physikalisch sinnvoll interpretiert werden kann.

II. Experimentelle Grundlagen

1. Materialien

1.1 Kontakte

Als Adsorbens beziehungsweise Katalysator dienten Aluminiumoxid P 110 C1/6, Aluminiumsilikat Aerosil MOX 170 und Siliciumdioxid Aerosil Standard, alles Fabrikate der Firma Degussa, Hanau; sie lagen in lockerer unverpreßter Form vor. Weitere Angaben sind in Abschnitt III.1 zu finden.
Generell wurden alle Proben vor dem Experiment 12 Stunden an Luft geglüht, und zwar Al_2O_3 bei 800°C, MOX 170 und SiO_2 bei 500°C.

1.2 Dämpfe

In allen Meßverfahren wurde mit Äthylalkohol der Firma Riedel de Haën, Seelze (Reinheit: 99,5 %, "für Chromatographie") und Tertiär-Butanol ("für Chromatographie") der Firma E. Merck AG, Darmstadt gearbeitet.
Für zusätzliche IR-Messungen dienten folgende Substanzen als Adsorptiv:

CH_3CH_2OD	der Firma Roth, Karlsruhe
$(CH_3)_3COD$	eigene Darstellung (33)
D_2O	der Firma Roth, Karlsruhe
H_2O (destilliert)	

Wie aus früheren Arbeiten bekannt ist (7), stellt ein unreproduzierbarer Wassergehalt im Alkohol einen wesentlichen Störfaktor für die Messung dar. Deshalb wurden alle Alkohole über Molekularsieb 3 Å getrocknet bis auf einen Restwassergehalt von etwa 0,02 Gew % (7).

1.3 Gase

Die in den Strömungsapparaturen verwendeten Trägergase waren Helium und nachgereinigter Stickstoff der Firma Linde; sie wurden ebenfalls durch Molekularsieb 3 Å bei Stickstoff- bzw. Trockeneistemperatur getrocknet.

2. Infrarot-Messungen

2.1 Apparatur

Die Anordnung zur Aufnahme der IR-Spektren war so ausgelegt, daß alle notwendigen Manipulationen wie "Reinigen" der Probe und Aufgeben eines Dampfes direkt in der Apparatur selbst vorgenommen werden konnten.
- Sofern keine irreversiblen Veränderungen des untersuchten Systems auftraten, können darin mehrere Meßreihen mit einer Probe durchgeführt und reproduziert werden. -

Abb. 1 zeigt die Skizze der verwendeten Meßanordnung.

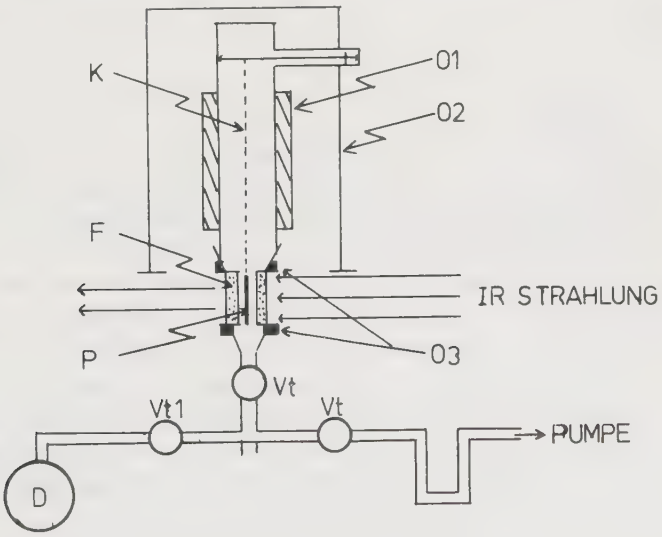


Abb. 1 IR-Küvette

Nach Einbringen der Probe P konnte die gesamte Apparatur evakuiert und, falls nötig, mittels der Ventile Vt ganz oder teilweise abgeschlossen werden.

Zur Beheizung des Küvettenraumes waren drei voneinander unabhängige Öfen vorgesehen. Ofen 01 lieferte hohe Temperaturen (bis 800°C), 02 war als Lufthermostat ausgebildet und beheizte den oberen Teil der Küvette, um die Kondensation eingelassener Dämpfe zu vermeiden; mit Ofen 03 konnte der untere Teil der

Küvette beheizt werden. O2 und O3 waren für Temperaturen bis etwa 250°C geeignet.
Das gesamte Leitungssystem bis zur Pumpe wurde ebenfalls erwärmt, um an den Wänden adsorbierte Stoffe leichter entfernen zu können. Über Ventil Vt 1 konnte aus dem Vorratsgefäß D ein Dampf gewünschten Drucks in den Küvettenraum eingegeben werden.

Zur Messung wurde die Probe P in den Bereich F der Küvette gebracht und das Spektrum in Transmission registriert. Genaue Konstruktionsangaben zur Apparatur finden sich in Literatur (8). An dieser Stelle soll nur kurz auf einige Änderungen und prinzipielle Dinge eingegangen werden, die zum Verständnis der Arbeitsweise notwendig sind.

2.1.1 Küvette

Die Küvette ist im unteren Teil F (Abb.1) als Metallkörper ausgeführt, in dem die infrarotdurchlässigen Fenster eingekittet werden können. Das durchstrahlte Volumen zwischen den Fenstern ist möglichst klein gehalten (∼5 mm innerer Fensterabstand) und bietet gerade Raum, um den Probenträger mit dem Preßling aufzunehmen.
- Experimentell wurde bestätigt, daß ein Dampfspektrum erst bei Drücken oberhalb 100 Torr nachweisbar ist. Die Intensität der Dampfbanden war bei den vorliegenden Messungen aber nie höher als 15 % der Intensität von entsprechenden Banden adsorbierter Spezies; zur quantitativen Auswertung wurden die Intensitäten um den Anteil des Dampfes korrigiert. -
Auf dem Metallkörper ist über Quetschdichtungen ein etwa 30 cm langes Quarzrohr angeschlossen, in das oben eine magnetische Achse eingeschmolzen ist. An der Achse ist ein Goldkettchen befestigt, das die Probenhalterung trägt. Durch Drehen der Achse mittels eines Magneten von außen kann das Kettchen aufgespult und die Probe im gesamten Küvettenraum auf und ab bewegt werden.

Abweichend von früherer Darstellung wurde hier wegen seiner größeren Resistenz ZnS als Fenstermaterial benutzt (Irtran II der Firma Eastman-Kodak, Rochester/USA). Als Kittmasse bewährte sich Omniseal, Typ III (Curtiss Ass., San Diego, Calif./ USA). Der Kitt, ein Flächenkleber, wurde unter Druck bei 300...350°C ausgehärtet. Allerdings mußte im Gegensatz zu Herstellerangaben sehr langsam, kontinuierlich oder in kleinen Schritten, aufgeheizt werden (etwa 12 Stunden von 50 bis 350°C), um gute Ergebnisse, d.h. dichte Verklebung zu erreichen. Spektren wurden bis zu Temperaturen von 250°C aufgenommen, ohne daß die Küvette Undichtigkeit zeigte.

2.1.2 Dampfgeber- und Pumpsystem

Die verbindenden Leitungen zwischen Küvette einerseits und Dampfgeber bzw. Pumpe andererseits sind aus Edelstahl gefertigt. Das Leitungssystem ist an Küvette und Pumpe mit Kleinflanschverbindungen NW 10 angeschlossen, während das Vorratsgefäßt zur Dampfdosierung über einen Kugelschliff angekoppelt ist.

An den bezeichneten Stellen (Abb.1) sind Teflonventile der Firma Kühn KG, Hagen (Typ LVGE II) eingepaßt. Es wird nur das Dichtungssystem der käuflichen Ventile ausgenutzt, ihr gläserner Teil wurde aus Edelstahl nachgeformt und direkt in die Leitungen hart eingelötet. Das Vorratsgefäß besteht aus einem thermostatisierten doppelwandigen Glasgefäß, in das die aufzubringenden Substanzen (alle flüssig bei Zimmertemperatur) gegeben werden können.
Mit einem Pumpstand der Firma Leybold - Öldiffusionspumpe DO 12 in Verbindung mit der Drehschieberpumpe Trivac D1 - werden im vollständigen System Endvakua von $\leq 10^{-4}$ Torr bei einer Leckrate der Größenordnung 10^{-7} Torr l/sec erreicht.

2.1.3 Spektrograph

Es wurde mit dem Infrarotspektralphotometer 225 der Firma Perkin-Elmer, Überlingen, [illegible] gearbeitet.
Als Strahlungsempfänger dienten Thermoelemente

Die apparativen Aufnahmebedingungen waren von Fall zu Fall unterschiedlich, um optimale Spektren zu erhalten. Als Richtwerte seien folgende Einstellungen am Spektrographen angeführt:
Verstärkung 060 ; Spaltprogramm 5,5 - 7 ;
Federgeschwindigkeit 3 sec ; Dämpfung 0 ;
Registriergeschwindigkeit 0,25 Wellenzahlen pro Sekunde.
Das Auflösungsvermögen war auch bei ungünstigsten Bedingungen immer besser als 2 cm^{-1} im Bereich zwischen 1000...4000 cm^{-1}.

Da bei allen Kontakten starke Intensitätsverluste durch Streustrahlung auftraten, wurde im Vergleichsstrahl mit einer Jalousieblende kompensiert. Die Spektren wurden im Grundschwingungsbereich zwischen 4000 - 1000 cm^{-1} aufgenommen.

2.2 Herstellung der Preßlinge

Wegen einer Reihe großer Vorteile wie geringere Streuverluste, intensivere Banden und bessere Reproduzierbarkeit wird heute in der IR-Spektroskopie fast ausschließlich mit verpreßten Pulverproben gearbeitet.
Die Dimensionen der Preßlinge sollten möglichst denen des IR-Strahls entsprechen oder größer sein, um ein Maximum an Energie auszunutzen.
Wir gingen bei der Herstellung von einem bestimmten Volumen loser Oxidpulverschüttung aus, das in einem hydraulischen Preßwerkzeug gleichmäßig zwischen den mit faserfreiem Papier belegten Stempeln verteilt wurde. Das Pulver wurde dann zusammen mit einer 1 mm starken Aluminiumblech-Schablone, die die Abmessungen des gewünschten Preßlings hatte, gepreßt. Das Papier erleichterte das Ablösen des fertigen Preßlings, die Schablone erwies sich als günstig, um einen nahezu rechteckigen Preßling reproduzierbar herzustellen. Seine Dimensionen waren 19 x 40 mm gegenüber 17 x 30 mm des IR-Strahls am Ort der Probe.

Der verwendete Preßdruck, der zu mechanisch stabilen und planen Preßlingen führte, kann wegen der Verwendung einer Schablone nicht exakt angegeben werden, liegt aber zwischen 500 und 900 kg/cm^2 als äußersten Grenzen.

Bei einer Dicke von etwa 0,2 mm war das Flächengewicht:

Al_2O_3 : 17 $\pm$ 2 mg/cm^2; SiO_2, MOX 170 : 17 $\pm$ 1 mg/cm^2 .

Die Raumerfüllung betrug damit etwa 30 %.

In einigen Arbeiten (9, 10) wird darauf hingewiesen, daß solche verpreßten Pulver möglicherweise andere Oberflächeneigenschaften haben als lose Pulverschüttungen. Insbesondere zeigen Tyler et al. (10), daß der mittlere Porenradius in Aerosilpulvern bei 90 Å liegt, während Proben, die bei Drücken zwischen 5 und 10 t/cm^2 gepreßt wurden, einen mittleren Radius von 40 Å aufweisen; dies kann zu beträchtlichen Änderungen der Kinetik von Oberflächenreaktionen führen.
Die hier benutzten Preßlinge werden jedoch bei wesentlich geringeren Drücken hergestellt, und demgemäß ist ihre Raumerfüllung auch weit unter dem von Tyler angegebenen Wert von 50 %. Störungen dieser Art sollten deshalb nicht auftreten.
Im Rahmen der kinetischen Experimente wurde auch festgestellt, daß keine Änderungen der Kinetik gegenüber Pulverschüttungen auftraten.

2.3 Durchführung der Messung

2.3.1 Vorbehandlung

Die Preßlinge wurden nach dem Ausglühen an Luft in die Apparatur gegeben und dort für etwa 2 Stunden unter Vakuum bei 500°C ausgeheizt, bis im Spektrum keine Änderung der Hydroxylbelegung mehr zu beobachten war. Dieses "Reinigungsverfahren" wurde vor jeder Meßreihe, gegebenenfalls nach vorangehendem Lufteinlaß wiederholt.

2.3.2 Spektroskopie des Adsorbats

Wie schon in der Einleitung gesagt worden ist, sollten die spektroskopischen Untersuchungen unter Bedingungen gemacht werden, die möglichst gut mit denen der anderen Messungen vergleichbar sind. Aus dieser Forderung ergab sich zwangsläufig, daß besonders Spektren bei Anwesenheit des Dampfes und verschiedenen Temperaturen interessierten.

Die Parameter Dampfdruck und Temperatur wurden anhand der gravimetrischen Messungen so ausgewählt, daß ein Vergleich zwischen Spektren unterschiedlicher Adsorptionstemperatur, aber gleicher (gravimetrischer) Bedeckung möglich war.
Bei Änderung der Adsorptionstemperatur wurde die Oberfläche bei der neuen Temperatur längere Zeit (30 - 45 Min.) in Kontakt mit dem Dampf höheren Drucks belassen, ehe wir nach Desorption die eigentlichen Messungen durchführten - dieses Verfahren war nötig wegen des Phänomens der sogenannten Zweitadsorption (Abschnitt IV. 2.1).
An der so vorbereiteten Oberfläche änderte sich das Adsorptionsgleichgewicht nach etwa 15 Minuten Kontaktzeit nicht mehr; dies wurde in mehreren Fällen durch Verfolgen der Bande der CH_3-Schwingungen mit der Zeit bestätigt - Abb. 2.

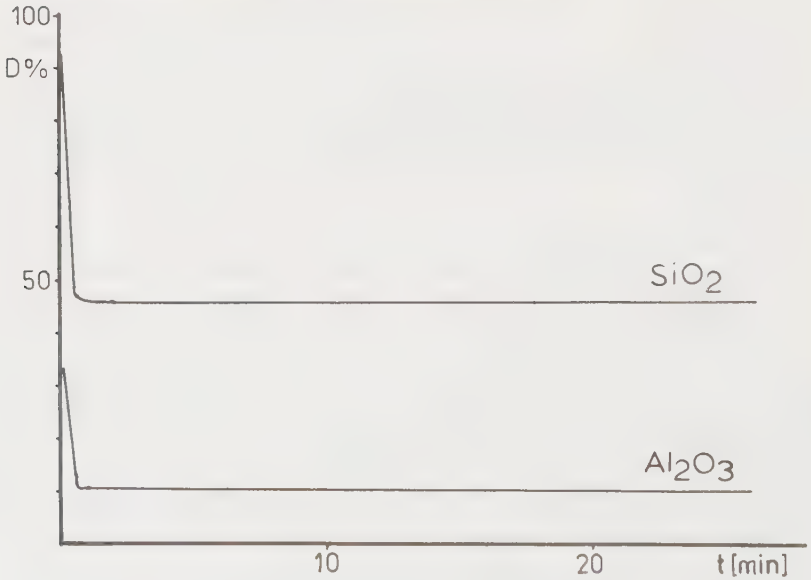


Abb. 2 : Adsorptionskinetik von Äthanol.
Durchlässigkeit D im Maximum der CH_3-Bande bei 2980 cm^{-1} als Funktion der Zeit

Nach Aufnahme der Spektren bei Anwesenheit des Dampfes wurde 45 Min. desorbiert und der verbleibende Rest als irreversibel adsorbiert betrachtet; Verdopplung der Desorptionszeit ergab nur noch geringfügige Abnahme (< 5 %).

2.4 Auswertung der Spektren

Neben einer qualitativen Erfassung der im Spektrum auftretenden Banden wurden deren Veränderungen mit Druck und Temperatur auch quantitativ ausgewertet mit dem Ziel, quantitative Zusammenhänge zwischen den einzelnen Banden sowie zwischen gravimetrisch und spektroskopisch gemessenen Daten herzustellen.
Als Intensitätsmaß wurde die integrale Absorption A zugrunde gelegt; A ist definiert (11) durch

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon(\nu)\, d\nu = \frac{1}{c \cdot d} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln \frac{I_o}{I} \cdot d\nu$$

$\varepsilon(\nu)$ = Extinktionskoeffizient bei der Wellenzahl ν
I_o, I = einfallende bzw. durchgelassene Intensität
d = Schichtdicke
c = Konzentration des Adsorptivs

Sofern man apparative Einflüsse vernachlässigt, ist der Term $\int \ln \frac{I_o}{I}\, d\nu$ durch die beobachtbare Bandenfläche gegeben und diese ist wiederum proportional zur Konzentration der betreffenden Gruppe, wenn der Extinktionskoeffizient konstant bleibt.

Die vom Spektrographen aufgezeichneten Durchlässigkeitskurven wurden deshalb in Extinktionskurven übertragen und die Fläche charakteristischer Banden im allgemeinen planimetriert; bei besonders schlanken Banden wie der Bande der freien Hydroxylgruppen am SiO_2 erschien jedoch eine Auswertung nach der Flächenberechnung von Dreiecken genauer.

2.4.1 Voraussetzungen der Methodik

Wie oben erwähnt wurde, kann die quantitative Auswertung nur dann zu sinnvollen Ergebnissen führen, wenn man a) apparative Einflüsse und b) mögliche Änderungen der Extinktionskoeffizienten berücksichtigt.

a) Fehler, die von dem endlichen Auflösungsvermögen des Spektrographen und der endlichen Registrierzeit der Spektren herrühren, sind gegenüber den Fehlern bei der Flächenbestimmung (Abschnitt 2.4.2) zu vernachlässigen, da immer bei optimalen apparativen Bedingungen gearbeitet wurde und die Leistungsfähigkeit des Spektrographen wiederholt durch Testmessungen überprüft wurde.

b) Die Intensität einer Absorptionsbande wird allgemein durch die Anzahl der Moleküle im Ausgangszustand und die Übergangswahrscheinlichkeit zum angeregten Zustand, die im Fall der IR-Spektroskopie vom Dipolmoment abhängt, bestimmt. Da sich die Besetzungszahlen mit der Temperatur ändern und Wechselwirkungen, die zu einer Änderung des Dipolmomentes führen, zwischen adsorbierten Molekülen bzw. zwischen Molekül und Oberfläche möglich sind, kann die phänomenologische Größe ε sowohl temperatur- als auch belegungsabhängig sein. Beide Effekte sind bereits beobachtet worden (11, 12, 13), und prinzipiell muß damit gerechnet werden, daß sie auch bei den vorliegenden Messungen auftreten.

Die genaue Klärung dieser Frage ist nicht möglich, da uns keine Extinktionskoeffizienten von Schwingungen adsorbierten Alkohols bekannt sind, wenn man von den Angaben von Borello et al. (14) und Yoneda et al. (13) absieht.
Die Ergebnisse der quantitativen Auswertung - vgl. Abschnitt IV 3. - lassen jedoch Änderungen der Extinktionskoeffizienten, die über die Meßgenauigkeit hinausgehen, als unwahrscheinlich erscheinen. Die Auswertung ergibt im wesentlichen, daß Proportionalität zwischen den Bandenflächen und der gravimetrisch bestimmten Oberflächenkonzentration sowie zwischen den Bandenflächen einzelner Banden besteht. Bei Abhängigkeit der Extinktionskoeffizienten von Temperatur und Konzentration wäre dies nicht zu erwarten, sofern sich die Änderungen nicht gerade gegenseitig kompensieren.

Durch Aufnahme der Spektren irreversibel adsorbierter Spezies, deren Konzentration sich im Bereich unterhalb der Entstehungs-

temperatur nicht mehr änderten, konnte überdies ein Gang der Extinktionskoeffizienten mit der Temperatur ausgeschlossen werden.

2.4.2 Fehlerabschätzung

Wegen eines nichtlinearen Streuuntergrundes und Änderung des Untergrundes bei Belegungsänderungen sowie Überlappung der Banden im Valenzschwingungsbereich (vgl. Sepktren Abb. 17 - 40) kann die Bestimmung der Bandenflächen nur mit relativ großem Fehler durchgeführt werden.

Die Abschätzung ergibt einen Fehler von etwa 30 % für die breiten Banden der gestörten Hydroxylgruppen und Fehler zwischen 20 und 25 % für die schlankeren Banden der CH_3-Gruppen und der freien Hydroxylgruppen.

3. Gravimetrische Adsorptionsmessungen

3.1 Apparatur

Die Adsorptionsmessungen wurden mit einer Quarzwendelwaage vom Mc-Bain-Typ durchgeführt; sie ist an anderer Stelle (15) bereits ausführlich beschrieben.
Es wurde im dynamischen Betrieb gearbeitet. Als Trägergas diente Stickstoff, der mit Hilfe eines Frittenverdampfers (7, II 4.1.2) mit dem Adsorptiv bestimmten Partialdrucks beladen werden konnte. Zur Vermeidung von Kondensation waren alle Zuleitungen, ebenso wie Feder- und Probenraum, einzeln beheizbar.

3.2 Arbeitsbedingungen

Die Volumengeschwindigkeit des Stickstoffs betrug bei den Messungen 100 ml/Min, was einer Transportgeschwindigkeit von $4{,}8 \times 10^{-4}$ Mol/Min entspricht. Da die Adsorptionsgeschwindigkeiten in der Größenordnung von 10^{-5} Mol/Min liegen, wurde ausgeschlossen, daß der Stofftransport zum

Adsorbens den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Der Federraum war auf 80°C thermostatisiert, während die Temperatur an der Probe vor jeder Messung auf den gewünschten Wert geregelt wurde.
Die als Adsorbentien dienenden Substanzen wurden wie in Abschnitt II 2.2 beschrieben gepreßt und nach Zerkleinerung in die "Waagschale" gegeben; es konnten etwa 400 mg Adsorbens untergebracht werden.
Dieses Verfahren erhöht einmal die Meßgenauigkeit gegenüber einer losen Pulverschüttung, zum anderen erlaubt es auch direkten Vergleich zwischen Adsorptions- und IR-Messungen.

Vorbehandlung

Nach der allgemeinen Vorbehandlung in Luft wurden alle Proben vor dem Experiment in situ bei 500°C in trockenem Stickstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz ausgeheizt. Dieser Fall war nach 12 - 14 Stunden immer gegeben.

3.3 Aufnahme der Isothermen

Bei der Messung der Adsorptionsisothermen am Al_2O_3 mußte damit gerechnet werden, daß sehr lange Zeiten zur Gleichgewichtseinstellung nötig sind, wenn man vom frisch vorbehandelten Oxid ausgeht. Dieses Phänomen wurde von Knözinger et al. (15) schon für die Adsorption von Äthanol und t-Butanol an γ-Al_2O_3 beobachtet und dort dadurch erklärt, daß sich die zunächst statistisch adsorbierten Moleküle in endlichen Zeiten zu einem "regelmäßigen Muster" umordnen und damit eine bessere Ausnutzung der aktiven Oberfläche ermöglichen. Die Zeit zur Einstellung des Gleichgewichts konnte wesentlich verkürzt werden, wenn man nach Vermessen der "Erstisotherme" und Desorption die Messung wiederholte - Zweitisotherme.
Für die Adsorption von Methanol an SiO_2 finden Borello et al. (14) ebenfalls Unterschiede zwischen Erst- und Zweitisothermen in dem Sinne, daß die Adsorptionskapazität nach langer Kontaktzeit zwischen Adsorbens und Adsorptiv (2 Stunden) merklich höher liegt als bei Kontaktzeiten von wenigen Minuten. Sie erklären diese Zunahme durch eine Erhöhung der

Zahl der aktiven Zentren infolge von Chemisorption des Alkohols, der wieder als Adsorptionszentrum wirkt. Um Unsicherheiten genannter Art auszuschalten, gingen wir bei der Messung der Adsorptionsisothermen in folgender Weise vor:

1) 2 bis 3 Stunden "Einarbeitung" des Oxids bei einem Alkoholpartialdruck > 200 Torr und der gewählten Isothermentemperatur.

2) 12 - 14-stündige Desorption im reinen Stickstoffstrom zur Ermittlung eines eventuell "irreversibel" adsorbierten Anteils. Längere Desorptionszeiten erschienen nicht nötig, da bereits nach 2 Stunden 80 - 90 % des nach 14 Stunden desorbierbaren Alkohols entfernt waren.

3) Aufnahme der Isotherme, die nach obiger Definition als Zweitisotherme zu bezeichnen ist; am SiO_2 hatte sich jeder Gleichgewichtswert zwischen adsorbierter Phase und Gasphase nach etwa 20 Minuten eingestellt, am Al_2O_3 nach 30 - 45 Minuten, es wurde anschließend etwa 30 Minuten auf Gewichtskonstanz überprüft.

3.4 Eichung und Korrekturen

Die Empfindlichkeit des Wägesystems lag bei 0,128 mm/mg und die Maximalbelastung betrug 1,5 g. Im gesamten Wägebereich war das Hooke'sche Gesetz erfüllt.
Auch Korrekturen für Strömungs- und Auftriebsänderungen brauchten nicht angebracht zu werden, da bis zu Volumengeschwindigkeiten von 200 ml/Min keine Empfindlichkeitsänderungen zu beobachten waren, und Auftriebsänderungen durch Zumischen des Adsorptivdampfes weit unter der experimentellen Nachweisgrenze des Systems lagen (15).

3.5 Fehlerabschätzung

Alle Temperaturen konnten aufgrund der Thermostatisierung auf $\pm$ 0,3°C konstant gehalten werden. Die Strömungsgeschwindigkeiten hatten einen Meßfehler von maximal $\pm$ 1 %.

Die Temperaturungenauigkeit führt zu Fehlern von maximal 3 % in der Bestimmung der Alkoholpartialdrücke. Da die Dampfdruckkurve bei kleinen Drücken flacher verläuft, sinkt dieser Fehler auf 0,5 % zwischen 20 und 40 Torr. Unterhalb 20 Torr steigt er aber wieder auf etwa 3 %, weil dann im Zweistromverfahren gearbeitet wird und der Fehler der Strömungsgeschwindigkeit mit in die Messung eingeht.
Die Ablesegenauigkeit des Kathetometers betrug $\pm$ 0,3 Skalenteile. Dies führt bei kleinen Mengen adsorbierter Substanz zu Fehlern bis zu 20 %-Isothermen an SiO_2 unterhalb 10 Torr Alkoholdruck. Bei höheren Drücken sowie generell für die Isothermen am Al_2O_3 liegt die Ungenauigkeit der adsorbierten Menge bei maximal 1 %.

4. Reaktionskinetische Messungen

4.1 Apparatur

Zur Messung der kinetischen Daten wurde der Alkoholzerfall in einem kontinuierlich arbeitenden Strömungsreaktor durch gaschromatographische Analysen verfolgt.
Der Aufbau der Apparatur ist in Abb. 3 schematisch dargestellt.

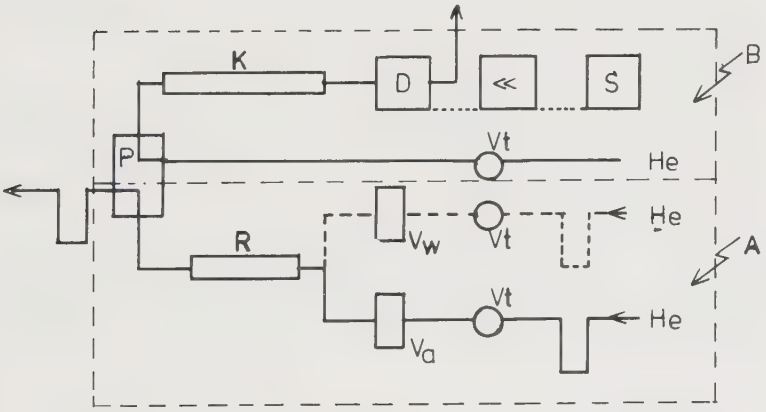


Abb. 3 : Apparatur zur Messung der Reaktionskinetik

Wir können zwischen einem Reaktorteil A und einem Analysatorteil B unterscheiden.
Im Reaktorteil beladt sich ein inertes Trägergas - He -, dessen Durchfluß über das Ventil Vt geregelt werden kann, im Verdampfer V_A mit Alkohol und strömt durch den Reaktor P, wo der Alkohol teilweise zerfällt. Das entstehende Gemisch geht weiter

durch das Probenventil P, Gefrierfalle, Waschflasche und Strömungsmesser in die Atmosphäre. Ein zweiter Verdampfer V_w konnte parallel zu V_A dazugeschaltet werden, wenn die differentielle Reaktionsgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Zusammensetzungen von Reaktant und Produkten interessierte.
Die Verbindung zwischen Teil A und Teil B der Apparatur wird durch das Probenventil P hergestellt, durch das jeweils 10 ml des Gasgemisches nach der Reaktion in den Analysatorteil eingegeben werden können. Die Probe wird dort von einem zweiten, vom ersteren unabhängigen He-Strom in die gaschromatographische Trennsäule K transportiert, getrennt und sie durchläuft schließlich den Detektor D. Der Detektor erfaßt die einzelnen Komponenten der Probe, die dann auf dem Kompensationsschreiber S quantitativ registriert werden.

Zur Vermeidung von Kondensation sind alle Gasleitungen der Apparatur auf 70°C beheizt.
Die angegebene Apparatur hat den Vorteil, daß sich alle maßgebenden Parameter für Reaktion und Analyse relativ leicht unabhängig voneinander variieren lassen. Sie ist besonders geeignet für Messungen, die im Bereich sehr kleiner Umsätze bleiben (< 3 %).

4.1.1 Analysatorteil

Der prinzipielle Aufbau des Gaschromatographen und dessen Elemente werden an anderer Stelle (16) ausführlich beschrieben. Ebenso wie dort wurde auch hier ein Flammenionisationsdetektor (FID) seiner gegenüber der Wärmeleitfähigkeitszelle größeren Empfindlichkeit wegen eingesetzt. Allerdings verwendeten wir jetzt einen Detektor aus dem Gaschromatograph Aerograph 600-C der Firma Wilkins Instruments, Calif./USA in Verbindung mit einem Wasserstoffgenerator.

Da der FID im wesentlichen nur organische Substanzen anzeigt, anorganische Verbindungen wie Wasser jedoch als Reaktionsprodukte auftreten, wurden die Annahmen über den Reaktions-

ablauf bei jedem System mittels einer Wärmeleitfähigkeitszelle verifiziert.

Gaschromatographische Trennung

Bei der Auswahl der Trennbedingungen stellte sich das Problem, die Reaktionsprodukte, deren Konzentrationen im Verhältnis zur Konzentration der Ausgangssubstanzen sehr klein sind, untereinander und vom Reaktanten zu trennen, so daß eine Analyse in einem angemessenen Zeitraum durchgeführt werden konnte. Wir verwendeten schließlich eine Stahlkolonne von 2 m Länge und 3 mm Innendurchmesser, die mit Oxidipropionitril auf Sterchamol (0,2 - 0,3 mm) gefüllt war. Bei einer Arbeitstemperatur von 75°C und Trägergasgeschwindigkeit von 45 ml/Min konnten die auftretenden Substanzen genügend gut voneinander getrennt werden. Ein Chromatogramm dauerte unter diesen Bedingungen etwa 25 - 30 Minuten.

Detektor

Es wurde die Gesamtprobe (10 ml) ohne Strömungsteilung zur Anzeige gebracht. Für diesen Fall konnte eine stabile Flamme, die maximale Anzeigeempfindlichkeit ergab, aufrechterhalten werden, wenn mit 30 ml/Min H_2 und $\sim$180 ml/Min Luft geströmt wurde.
Die Detektorspannung war mit 285 V durch das verwendete Gerät vorgegeben.

4.1.2 Reaktorteil

Verdampfer

Als Verdampfer dient eine Form des Frittenverdampfers wie in (7) angegeben und beschrieben.
Da sich herausstellte, daß die Geometrie des Verdampfers sowie Art der Fritte und der zu verdampfenden Flüssigkeit entscheidenden Einfluß darauf haben, ob die Beladung des Trägergases den erwarteten Werten entspricht, wurden alle verwendeten Verdampfer durch Ausfrieren und Wägen der verdampften Flüssigkeit geeicht. In jedem Fall war der Partialdruck der

verdampfenden Substanzen (Äthanol, Butanol, Wasser) im Inertgasstrom gleich dem Sättigungsdruck bei der eingestellten Temperatur.

Reaktor

Der Reaktor ist als Glasrohr ausgebildet, das von außen beheizt wird. Über eine Schliffverbindung kann ein Glasschiffchen, auf dem der pulverförmige Katalysator liegt, in den freien durchströmten Reaktorraum eingeschoben werden (7).
Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement direkt am Katalysator gemessen.

4.1.3 Temperatur- und Strömungsregelung und -messung

Die Temperaturen, die an den verschiedenen Teilen der Apparatur - Verdampfer, Reaktor, Probenventil und Trennsäule, Detektor - nötig waren, konnten einzeln eingestellt und konstant gehalten werden. Weitere Angaben dazu finden sich wieder in (16). Als Temperaturmesser wurden grundsätzlich geeichte Thermoelemente - Konstantan/NiCr und NiCr/Ni - eingesetzt.

Über Nadelventile und Durchflußregler, wovon mehrere nacheinander geschaltet waren, um die Endgröße möglichst konstant zu halten, konnten die gewünschten Durchflußgeschwindigkeiten eingestellt werden; ihre Messung erfolgte über einen Seifenfilmströmungsmesser am Ausgang des jeweiligen Gasweges.

4.1.4 Durchführung der Messung

Die Reaktion wurde immer unter solchen Bedingungen verfolgt, unter denen nur sehr kleine Umsätze auftraten.

Drei Gründe waren dafür maßgebend:

a) Die Äthanoldehydratisierung verläuft eindeutig in Richtung der Ätherbildung; Bildung von Olefin, das (7, 17) in einem Parallelschritt aus Alkohol und auch als Folgeprodukt aus Äther entstehen kann, ist zu vernachlässigen.

Dehydrierung tritt bei mäßigen Temperaturen und kleinen Umsätzen an den gegebenen Katalysatoren ebenfalls nicht auf.

b) Verfälschung der wahren Reaktionsgeschwindigkeit durch Transportphänomene ist unwahrscheinlich.

c) Das Konzentrationsverhältnis von Ausgangs- zu Endprodukten liegt weit entfernt vom Gleichgewicht, so daß die Rückreaktion zu vernachlässigen ist. Dies führt vor allem zu einer einfacheren kinetischen Behandlung.

Als mögliche Parameter, von denen die Reaktionsgeschwindigkeit abhängen kann, wurden vorgegeben:

1. Kontaktzeit t
2. Alkoholpartialdruck P_A
3. Wasserpartialdruck P_W
4. Reaktionstemperatur T

Wir führten eine Meßreihe jeweils so, daß die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von einem Parameter überprüft wurde, wobei alle anderen konstant gehalten wurden.

Bei den Meßreihen 2. - 4. lag die Katalysatormasse immer bei etwa 200 mg und die Volumengeschwindigkeit im Reaktor zwischen 70 und 110 ml/Min.

Die Reaktionstemperatur bewegte sich zwischen 100 und 200°C.

Vorbehandlung des Katalysators

Ebenso wie bei den früher beschriebenen Messungen wurden alle Katalysatoren bei 500°C an Luft ausgeheizt.
Vor der katalytischen Messung wurde jeder Katalysator weitere 14 Stunden unter Reaktionsbedingungen bei 220°C eingearbeitet.

Die derart vorbehandelten Katalysatoren zeigten eine merkliche Aktivitätsabnahme nach etwa 8 Tagen; es wurde deshalb nie länger als 5 Tage mit einer Probe gearbeitet.

Reaktionsgeschwindigkeit

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird definiert durch die Bildungsgeschwindigkeit eines Produkts.
Für den Fall kleiner Umsätze errechnet sie sich (18) aus den beobachtbaren Meßgrößen zu

$$r = \frac{v}{m} \; \frac{2,73}{2,24} \; \frac{10^{-4}}{(273+t_m)} \; \frac{P_E}{760} \; \frac{P_o}{P_o+P_A+P_w} \; \left(1 - \frac{P_{wt}}{P_o}\right) \qquad [1]$$

r	= Reaktionsgeschwindigkeit in Mol/g·sec
v	= Strömungsgeschwindigkeit in ml/sec
m	= Katalysatormasse in g
P_o	= Atmosphärendruck in Torr
P_A	= Alkoholdruck in Torr
P_w	= Wasserdruck in Torr
P_E	= Produktdruck (Äther) in Torr
P_{wt}	= Wasserdampfdruck im Strömungsmesser in Torr
t_m	= Zimmertemperatur

Als Partialdrücke P_A und P_w sind die Drücke über dem Katalysatorbett einzusetzen. Beim Betrieb von zwei Verdampfern stimmen sie wegen der gegenseitigen Verdünnung nicht mehr mit den Sättigungsdrücken P_A^o und P_w^o in den Verdampfern überein.
Wenn v_A und v_w die Durchflußgeschwindigkeit durch den Verdampfer v_A bzw. v_w sind, gilt (7)

$$P_A = \frac{P_A^o}{\frac{v_w}{v_A} \frac{(P_o - P_A^o)}{(P_o - P_w^o)}} \qquad P_B = \frac{P_w^o}{\frac{v_A}{v_w} \frac{(P_o - P_w^o)}{(P_o - P_A^o)}}$$

Der Partialdruck P_E des entstandenen Produkts wurde dem Chromatogramm entnommen.

4.1.5 Eichung

Die qualitative Zuordnung der Banden des Chromatogramms geschah durch Bestimmung der für die Substanzen charakteristischen Retentionszeiten.
Zur Messung des quantitativen Zusammenhangs zwischen gemessener Bandenhöhe und Konzentration der verantwortlichen Substanz wurde das Probenventil ausgepumpt ($\sim 10^{-2}$ Torr) und anschließend mit dem reinen Gas bestimmten Drucks gefüllt.
Im Meßbereich von ~ 0 bis 4 Torr standen Bandenhöhe und Partialdruck in konstantem Verhältnis; bei voller Empfindlichkeit betrug die Bandenhöhe für Äther 320 mV/Torr.

4.1.6 Fehlerabschätzung

Die Temperaturen in Verdampfer und Reaktor konnten auf $\pm$ 0,3°C konstant gehalten werden. Für die Alkoholdrücke ergeben sich daraus Fehler zwischen 1 und $\pm$ 3 % im gemessenen Druckbereich (vgl. Fehlerabschätzung der Adsorptionsmessungen). Bei Zumischung von Wasser steigt der Fehler der Partialdrücke wegen der Ungenauigkeit der Strömungsgeschwindigkeit von $\pm$ 1 % auf 5 bis $\pm$ 6 %.
Der Fehler für die Reaktionsgeschwindigkeit wird im wesentlichen durch die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung für das Produkt bestimmt, da die Fehler von Strömungsgeschwindigkeit und Katalysatormasse ($\pm$ 0,5 %) klein sind, und die übrigen Größen nur Korrekturen darstellen.
In die Konzentrationsbestimmung gehen ein:
Fehler der Eichung, Probengabe, Analyse, Auswertung, Temperatur und Aktivität des Katalysators. Eine Varianzanalyse dieser Einflüsse anhand von Literaturdaten und eigenen Messungen von Slemrova und Kraus (19) führen zu dem Ergebnis, daß der Fehler in der Konzentrationsbestimmung im allgemeinen zwischen 10 und $\pm$ 15 % liegt - die dort verwendete Meßmethode entspricht im wesentlichen den hier vorliegenden Gegebenheiten.

Dieser Fehler wird durch Wiederholung der Einzelmessung und der Eichung herabgesetzt, so daß hier mit einem mittleren Fehler von $\pm$ 10 % für die Bestimmung von r gerechnet werden muß.

Reaktion an den Gefäßwänden des Reaktors blieb unterhalb der Anzeigeempfindlichkeit.

III. Adsorbentien

1. Struktur

Die verwendeten Substanzen waren alle feinteilige Pulver, die durch Flammenhydrolyse aus $SiCl_4$ bzw. $AlCl_3$ hergestellt waren. Die Teilchengrößen der Primärteilchen lagen nach Herstellerangabe zwischen 100 - 300 Å, also unterhalb der Wellenlänge der verwendeten IR-Strahlung, so daß Streuverluste bei den spektroskopischen Messungen relativ klein gehalten werden konnten.

1.1 Siliciumdioxid

Aerosil Standard ist nach Werksangaben röntgenamorph, seine Oberfläche wurde nach der BET-Methode zu 165 $\pm$ 10 m^2/g bestimmt. Für die Struktur solcher Gele wird meist eine gewisse Ähnlichkeit zu der Struktur in Glas oder Flüssigkeiten angenommen (20, 21). Da fast alle kristallinen Formen von SiO_2 aus SiO_4 Tetraedern aufgebaut sind, vermutet man dies auch für amorphe Modifikationen im Nahordnungsbereich, während sich ein Primärteilchen aus einer regellosen Packung der Tetraeder zusammensetzt. In einem Oxid, das ebenfalls durch Flammenhydrolyse hergestellt worden war, konnten Tyler et al. (22) Primärkristallite der Größenordnung von 10 Å nachweisen, die sich zu größeren Teilchen von etwa 100 Å zusammenballen. Für dieses Bild spricht auch, daß Aerosil meist mikroporös ist (10, 23).

In beiden Fällen - dichte Packung oder mehr lockere Zusammenballung - darf man nicht erwarten, daß die Anordnung der Oberflächenatome der einer bestimmten Kristallfläche entspricht. Nimmt man im Nahordnungsbereich eine ß-Cristobalit oder ß-Tridymit - Struktur an, wird an der äußeren Oberfläche vielmehr eine gewisse Verteilung energetisch denkbarer Flächen vorliegen.

1.2 Aluminiumsilikat MOX 170 (Al/Si)

MOX 170 ist ein Aluminiumsilikat mit etwa 1 Gew.% Al_2O_3. Wie das Siliciumdioxid ist es amorph und hat eine BET-Oberfläche von 170 ± 15 m^2/g.
In Anbetracht der kleinen Al_2O_3-Konzentration ist zu vermuten, daß die Struktur von MOX 170 der von reinem SiO_2 ähnlich ist, wobei sich die Al-Ionen an Si-Plätzen in tetraedrischer Koordination befinden; durch Röntgenfluoreszenzanalyse fanden Leonhard et al. (24), daß bei Gelen, die weniger als 33 % Al_2O_3 enthalten, tatsächlich 95 % der Al-Ionen in Tetraederkoordination auftreten.

1.3 Aluminiumoxid

Das verwendete Aluminiumoxid ist kristallin; als Hauptbestandteil gibt der Hersteller die δ-Modifikation an, eine Phase, die dem γ-Al_2O_3 sehr ähnlich ist.
Ionische Oberflächen werden im allgemeinen durch Anionen begrenzt, die sich leichter polarisieren lassen als Kationen. Für γ Al_2O_3 werden deshalb als Begrenzungsflächen die 111 Fläche (25) und die 100 Fläche (26) des Spinellgitters diskutiert. Es ist zu vermuten, daß bei dem vorliegenden Oxid eine der 100 Fläche analoge Begrenzungsfläche vorherrscht, da Folgerungen aus dieser Annahme an diesem Oxid experimentell verifiziert werden konnten (siehe 2.3). Die gemessene BET-Oberfläche betrug (100 ± 10) m^2/g.

2. Oberfläche

Den drei Oxiden ist gemeinsam, daß sie hauptsächlich Wasser dissoziativ adsorbieren, um freie Valenzen in der Oberfläche abzusättigen. Unter Normalbedingungen ist die Oberfläche hydroxyliert, außerdem ist Wasser in molekularer Form adsorbiert.

Bei Temperatursteigerung bis etwa 100°C desorbiert molekular adsorbiertes Wasser vollständig, weitere Temperaturerhöhung

führt zu Kondensation benachbarter OH-Gruppen, so daß sich neben Hydroxylgruppen auch die Konstituenten des Oxids in der Oberfläche befinden.
Die Oxidoberflächen unterscheiden sich wesentlich durch ihren sauren Charakter. Während SiO_2 nur schwach saure Hydroxylgruppen (27) zeigt, findet man an der Oberfläche von teilweise dehydroxyliertem Al_2O_3 und Al/Si Lewiszentren und auf Al/Si zusätzlich Zentren vom Brönsted-Typ. Auch innerhalb einer Zentrenart können oft in energetischer Hinsicht diskrete Zustände unterschieden werden. Bei allen Diskussionen muß deshalb von einer heterogenen Oberfläche ausgegangen werden, die im folgenden näher spezifiziert werden soll.

2.1 Siliciumoxid

Die Dehydratisierung der Siliciumoxidoberfläche ist bis etwa 450°C reversibel. Erhitzen bis zu 800°C führt zu weiterer Verminderung der Zahl der Hydroxylgruppen, ohne daß sie jedoch vollständig entfernt werden können. Dieser Verlauf ist von einer Reihe von Autoren (z.B. 28 , 29 , 30) an verschiedensten Proben bestätigt worden; auch die Gesamtzahl der Hydroxylgruppen ($4 - 5^{OH}/100\ Å^2$ bei rehydratisiertem SiO_2, etwa $1^{OH}/100\ Å^2$ nach Ausheizen bei 800°C) ist relativ unabhängig von Herstellung und Vorbehandlung des Gels. Kernresonanzuntersuchungen (21), chemische Umsetzungen der Oberflächengruppen (20, 29 , 30 , 31) und Deuteriumaustausch (23) geben Hinweise darauf, daß innerhalb der Hydroxylgruppen noch unterschieden werden muß zwischen einzelnen freien Gruppen, solchen die in Paaren als "geminal" oder "vicinal" groups und solchen, die in Gruppen zu mehreren angeordnet sind.
Diese Unterscheidung ist insofern wichtig, als von vielen Autoren gefordert wird (31), daß die eine oder die andere Art von Hydroxylgruppen Adsorptionszentren darstellen.

Mit Hilfe der IR-Spektroskopie kann entschieden werden, ob freie oder (und) in Wechselwirkung stehende Hydroxylgruppen

vorliegen. Meist wird gefunden (z.B. 30), daß sich an einer bei 500°C ausgeheizten Oberfläche nur noch freie OH-Gruppen befinden.
Bei der geschilderten Wasserabspaltung aus der Oberfläche entstehen Si-O-Si-Brücken (Siloxan-Brücken). Die sich bei tieferen Temperaturen bildenden Siloxanbindungen haben eine stark "gespannten" reaktiven Charakter, da die Verankerung der Si-Atome in der Oberfläche nicht die Ausbildung der normalen Bindungswinkel und -längen zuläßt (20). Sie können von Wasser und Alkohol leicht gebrochen werden und stellen Adsorptionszentren dar. Während in den Arbeiten (20, 32) die gespannten Brücken schon ab etwa 200°C Dehydroxylierungstemperatur vermutet werden, glauben andere Autoren (14, 29) diese erst ab 450 - 500°C beobachten zu können.
Mit steigender Temperatur gehen die reaktiven Siloxanbrücken in reaktionsträge "irreversible" Brücken über, die nach Ausheizen zwischen 800 und 1000°C zu der bekannten hydrophoben Oberfläche des SiO_2 führen.

2.2 Aluminiumsilikat

Analog zum SiO_2 werden am Aluminiumsilikat MOX nach Ausheizen bei 500°C Hydroxylgruppen und Siloxanbrücken an der Oberfläche zu finden sein. Zusätzlich sind aber durch den Einbau 3-wertiger Al-Ionen saure Zentren vom Lewis- und Brönsted-Typ zu erwarten. Beide Zentrenarten sind besonders durch IR-spektroskopische Arbeiten (12,31) schon vielmals nachgewiesen worden und erscheinen heute als gesichert. Da die Lewiszentren des Aluminiumsilikats durch Wasseranlagerung in Brönstedzentren übergehen, ist das Verhältnis der beiden Arten abhängig von der Dehydroxylierungstemperatur. Bei 500°C existieren überwiegend Lewiszentren, ohne daß alle Brönstedzentren verschwunden sind.

2.3 Aluminiumoxid

Bei der Wasserabspaltung aus der Oberfläche bleiben Sauerstoffionen und Sauerstofflücken zurück, wodurch Al-Ionen

der darunter liegenden Schicht ihre normale Koordination einbüßen und für Moleküle der Dampfphase zugänglich werden. Diese unvollständig koordinierten Al-Ionen macht man allgemein für die Lewisacidität des Oxids verantwortlich (26).

Brönsted-Zentren wie am Aluminiumsilikat sind bisher noch nicht beobachtet worden.
Zur Deutung vornehmlich katalytischer Ergebnisse vermuten einige Autoren (34, 35), daß die Oberfläche von Al_2O_3 bifunktionell wirkt, also neben sauren auch basische Zentren existieren. Diese basischen Eigenschaften werden meist den O^{2-}-Ionen zugeschrieben.

Die Beobachtungen über den Dehydroxylierungsvorgang der Al_2O_3-Oberfläche werden von Peri (26) in einem Modell zusammengefaßt. Dabei geht er von einer voll hydratisierten (100)-Fläche des Spinellgitters aus und simuliert die Wasserabspaltung auf mathematischem Wege. Obwohl die angenommenen Voraussetzungen in einem realen System kaum voll gültig sind und Kristallfehlstellen, Kanten usw. als Zentren besonderer Art in dem Modell nicht berücksichtigt werden, hat es sich doch als Diskussionsgrundlage weitgehend bewährt.
Das Modell sagt voraus, daß abhängig vom Dehydroxylierungsgrad 5 unterschiedliche Typen von freien Hydroxylgruppen auftreten, die von Peri (26) und auch für das vorliegende δ-Al_2O_3 experimentell gefunden werden (5). Ebenso werden abhängig vom Dehydroxylierungsgrad Lewiszentren unterschiedlicher Stärke an δ-Al_2O_3 nachgewiesen (5), die mit dem Modell in Einklang stehen.

IV. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

1. Oberfläche der Adsorbentien nach der Vorbehandlung

1.1 SiO_2

Abb. 4a zeigt ein Übersichtsspektrum des bei 500°C evakuierten Siliciumoxids im untersuchten Spektralbereich. Ab 2000 cm^{-1} erscheinen die kräftigen Si-O Kombinationsschwingungen bei 2000 cm^{-1} und 1875 cm^{-1} und die Si-O Obertonschwingungen bei 1640 cm^{-1} (36), ehe der Preßling bei 1350 cm^{-1} aufgrund von Si-O Valenzschwingungen völlig absorbiert. Obwohl die Durchlässigkeit schon ab 2000 cm^{-1} stark herabgedrückt war, erschien es nicht vorteilhaft, mit kleineren Oxidmengen zu arbeiten, da dadurch gleichzeitig die Konzentration möglicher Oberflächenspezies im durchstrahlten Volumen herabgesetzt wird.

Oberhalb 2000 cm^{-1} tritt nur die Bande bei 3745 cm^{-1} auf, die im wesentlichen (siehe unten) freien Hydroxylgruppen zuzuschreiben ist (31). Die Zuordnung dieser Bande wird unterstützt durch ihre Verschiebung nach Ersatz der Wasserstoffatome durch Deuterium. Die anschließende Diskussion wird ergeben, daß diese freien Hydroxylgruppen die einzigen spektroskopisch nachweisbaren Endgruppen auf der vorliegenden Oberfläche sind.
Die Deutierung der Oberfläche wurde bei 250°C durch Zugabe von D_2O durchgeführt und Abb. 4b zeigt das Spektrum der bei 500°C ausgeheizten Probe. Es ist ersichtlich, daß die freien Hydroxylgruppen nahezu verschwunden sind und dafür die OD-Bande bei 2760 cm^{-1} auftaucht; diese Verschiebung entspricht ziemlich genau dem Wert, den man bei Annahme harmonischer Oszillatoren unterschiedlicher reduzierter Massen erwarten sollte.
Die kleine Bande bei 3370 cm^{-1}, die im entsprechenden OH-Spektrum bei 4520 cm^{-1} liegt (auf Abb. 1 nicht mehr angegeben), wird als Kombinationsschwingung unter Beteiligung der OD- bzw. OH-Valenzschwingung interpretiert (38, 37).

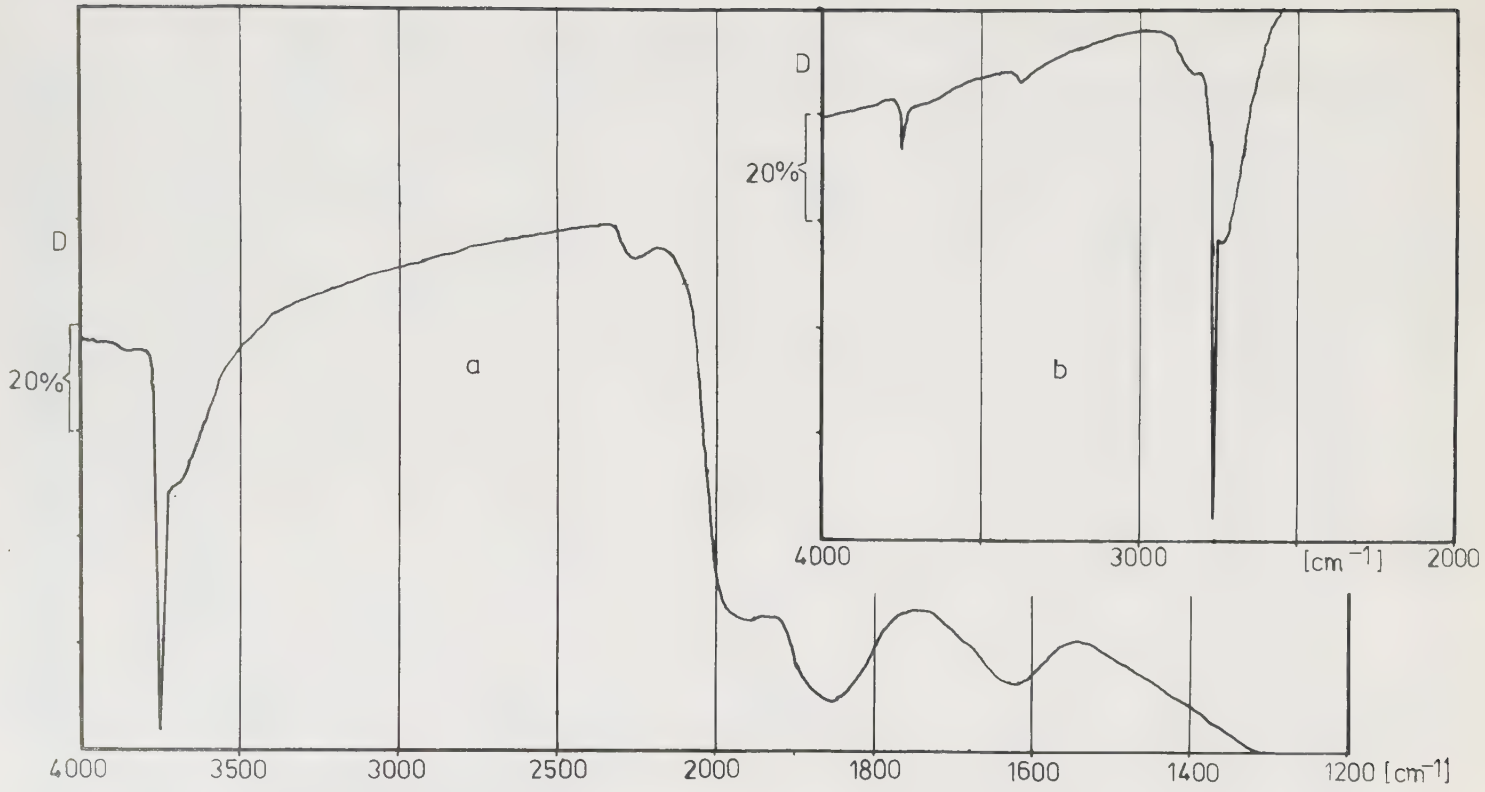


Abb. 4: Spektrum von SiO_2 nach Ausheizen bei 500°C
a: hydroxiliert b: deuteriert

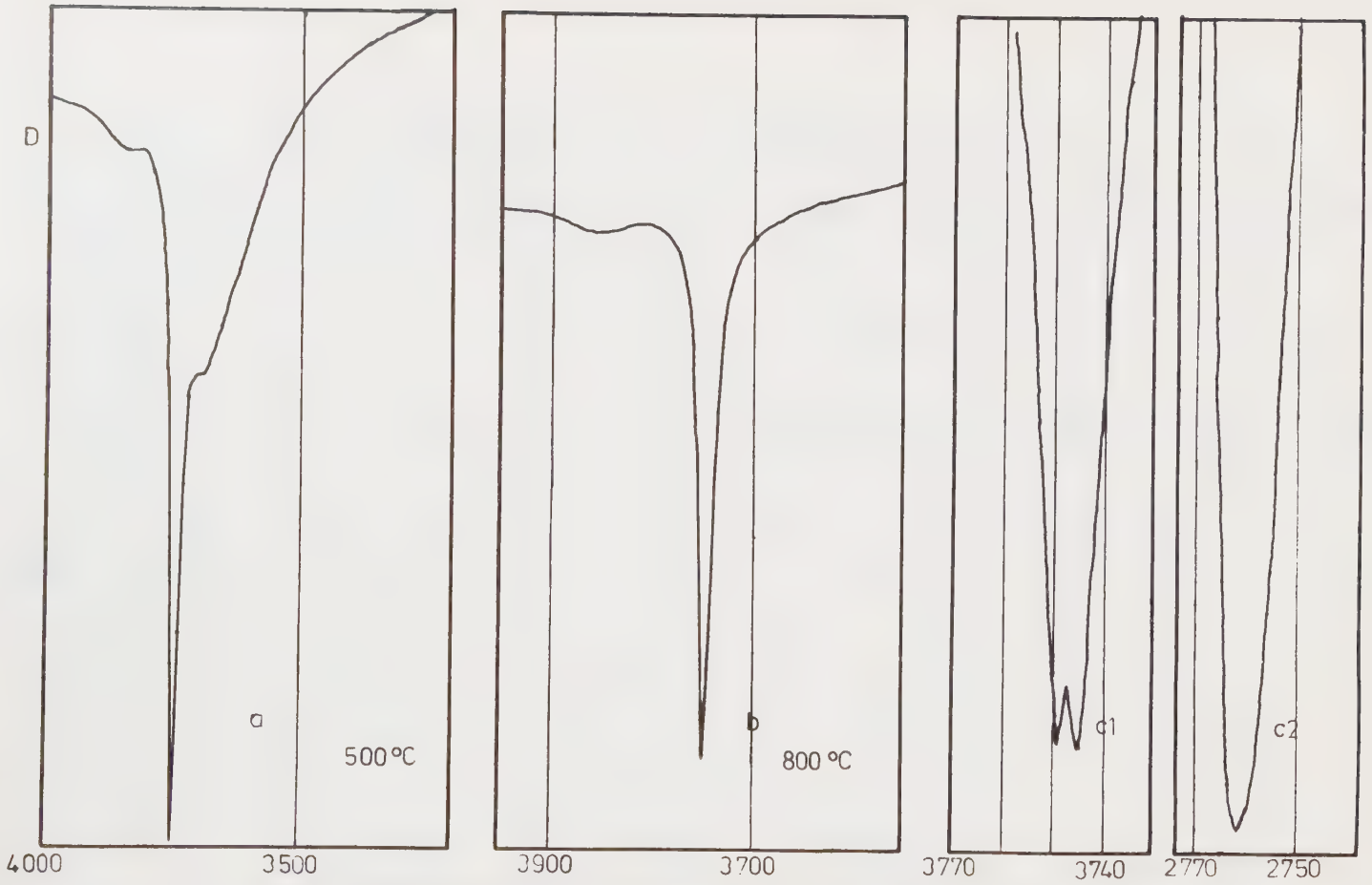
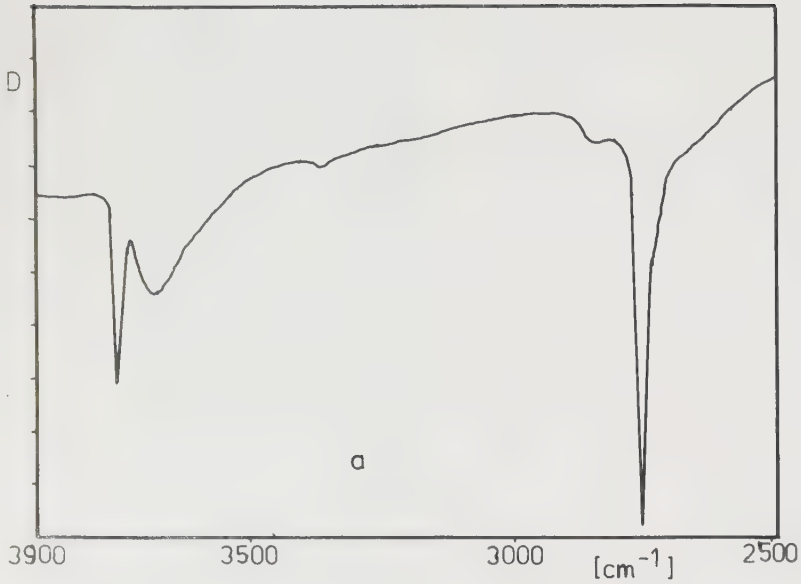


Abb. 5: Bande der freien OH-Gruppen (a,b,c1) und OD-Gruppen (c2) an SiO_2



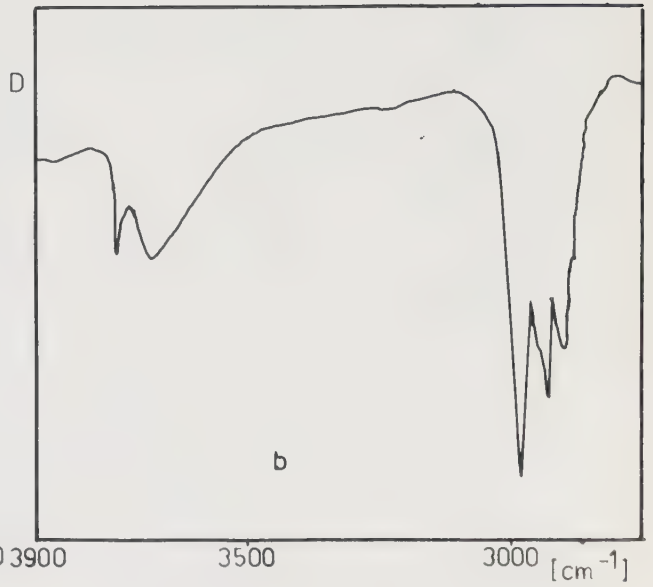


Abb. 6: a: Austausch mit D_2O bei 200°C und Evakuierung bei 500°C

b: Alkylierung von SiO_2 (12 h bei 260°C). Spektrum nach Evakuierung bei 450°C

Innere OH-Gruppen

Eine genauere Betrachtung der Bande der freien Hydroxylgruppen Abb. 5a ergibt, daß diese zur niederfrequenten Seite hin asymmetrisch ist. Wie der Vergleich mit Abb. 5 b zeigt, kann diese Asymmetrie durch Steigerung der Evakuierungstemperatur auf 800°C behoben werden. In früheren Arbeiten wurde deshalb vermutet (12), daß die Asymmetrie auf benachbarte OH-Gruppen der Oberfläche zurückgeht, die in leichter Wechselwirkung stehen und nur geringe Frequenzverschiebung erfahren. Diese Vermutung wird in neueren Arbeiten nicht mehr aufrechterhalten. So kommen z.B. Tyler et al.(10) zu dem Schluß, daß die Verbreiterung von inneren Hydroxylgruppen herrührt, die sich isoliert auf verschiedenen Kristalliten befinden, durch räumliche Nähe aber wechselwirken können.

Letztere Vorstellung wird auch durch die Ergebnisse an diesem Oxid unterstützt. Die Spektren nach D_2O Austausch bzw. Alkylierung der Oberfläche mit Äthanol, Abb. 6a und 6b ergeben, daß eine Bande bei 3650 cm^{-1} erhalten bleibt, obwohl nahezu alle freien Hydroxylgruppen ausgetauscht sind.

Da es unverständlich wäre, wenn unter den angegebenen Bedingungen nur freie OH-Gruppen austauschen, nicht aber leicht gebundene, kann die Erscheinung nur dadurch geklärt werden, daß sterische Hinderungen die Austauschgeschwindigkeit für diese OH-Gruppen herabsetzen.
Erst durch mehrmalige Behandlung mit schwerem Wasser bei 490°C gelang es, auch die inneren Hydroxylgruppen nahezu vollständig umzusetzen. Die entsprechende OD-Bande taucht als Schulter auf der langwelligen Seite der Bande der freien OD-Gruppen auf.
Es ist zu vermuten, daß die Zahl der schwer zugänglichen Hydroxylgruppen durch das angewandte Preßverfahren den Pulvern gegenüber erhöht wurde (10); bei der vorliegenden Fragestellung sollte dies aber keinen Einfluß auf die Ergebnisse haben.

Bande der freien Hydroxylgruppen

Bei Annahme einer gewinkelten Anordnung der Hydroxylgruppen zu den Si-Atomen in der Oberfläche sollte die Anregung von Rotation oder Torsionsschwingungen möglich sein, die im Spektrum als P- und R-Zweig neben dem beobachteten Q-Zweig bei 3745 cm^{-1} auftreten.
Tatsächlich zeigt Abb. 4 kleine Banden bei 3850 und 2830 cm^{-1}, die als P-Zweig bezüglich OH- bzw. OD-Schwingungen gedeutet werden können; ein R-Zweig kann wegen der Überlagerung durch die Bande der inneren OH-Gruppen nicht lokalisiert werden.

Der Abstand P-Q-Bande entspricht gerade dem halben Abstand P-R, den Peri (37) findet. Eine Modellrechnung ergibt dann einen Si-O-H-Winkel von etwa 113°, wenn man als OH-Gleichgewichtsabstand 0,958 Å zugrunde legt.
In Abb. 5c sind die Banden bei 3745 und 2760 cm^{-1} nochmals in vergrößertem Maßstab aufgetragen. Man erkennt in der OH-Bande eine Struktur, die in der OD-Bande nicht auftritt. Kürzlich (40) wurde die Struktur der OH-Bande durch Überlagerung von 3 Einzelbanden erklärt, wobei die Frequenz 3747 cm^{-1} der Gruppe Si-OH, die Frequenzen 3743 und 3751 cm^{-1} der Struktur $SiO\langle^{H}_{H}$ zugeordnet werden.
Bei dieser Interpretation sollte die hier beobachtete "Aufspaltung" von 5 Wellenzahlen nach Austausch aller OH-Gruppen auch in der OD-Schwingung auftreten, verkleinert um den Faktor 1/1,37. Dies ist nicht der Fall, obwohl sich die Struktur der OH-Bande nach Rücktausch wieder ausbildet.

Hockey (41) vermutet, daß die "Aufspaltung" auf eine Überlagerung von Wasserdampfbanden zurückzuführen ist, die er trotz Spülung des Spektrographen mit Trockenluft nachweisen kann. Ähnliches wird hier vermutet, zumal der Effekt nicht immer reproduzierbar war.

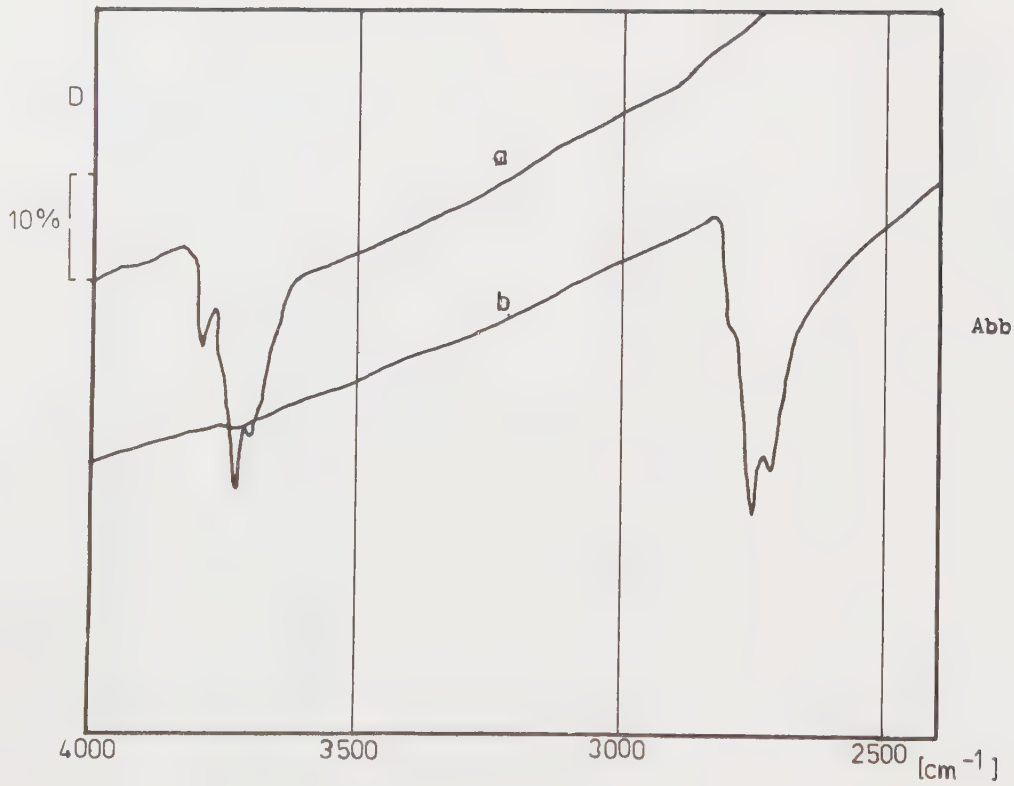


Abb. 7: Al_2O_3 nach Ausheizen bei 500°C

a: hydroxiliert
b: deuteriert

1.2 Aluminiumsilikat

Das Spektrum des Aluminiumsilikats war vollkommen identisch mit dem beschriebenen Spektrum von SiO_2. Insbesondere konnten auch hier wie in früheren Arbeiten (42, 37) keine zusätzlichen OH-Banden gefunden werden, die für eine Al-OH-Gruppe zu erwarten wären.

1.3 Aluminiumoxid

Im untersuchten Spektralbereich sind für Aluminiumoxid verschiedene Typen der OH-Valenzschwingungen zu beobachten (Abb. 7a). Von den 5 Banden, die nach dem Peri-Modell existieren sollten und auch nachgewiesen sind (26), findet man bei Evakuierungstemperaturen von 500°C im allgemeinen nur 3 aufgelöste Banden. Sie lagen bei 3795, 3730 und 3680 cm^{-1} und treten nach Austausch mit schwerem Wasser mit entsprechender Verschiebung bei 2800, 2755 und 2715 cm^{-1} auf (Abb.7).

Verunreinigungen

In einigen Fällen konnten auf der bei 500°C evakuierten Probe Verunreinigungen nachgewiesen werden, die sich in Banden bei 1380, 1480 und 1560 cm^{-1} ausdrücken; ähnliches wird auch in (43, 44) berichtet. Sie verschwanden nach eventuell mehrmaligem Evakuieren bei 800°C und nachfolgendem Lufteinlaß bei 500°C.
Das sporadische Auftreten weist darauf hin, daß es sich nicht um Gitterfehlstellen handelt wie in (43) diskutiert, sondern daß adsorbierte organische Dämpfe durch Vorbehandlung gecrackt und oxidiert werden und Anlaß zu C-C und C-O Valenzschwingungen geben - CH-Schwingungen scheiden aus wegen des Fehlens von Banden im 3000 cm^{-1} Bereich.

Da die "Reinigungsprozedur" in der Küvette vorgenommen wurde, können diese Verunreinigungen jedoch nicht von der Kittmasse abgegeben werden wie vielfach gefunden wird; vielmehr erfolgt die Adsorption von Verunreinigungen während der Lagerung von Al_2O_3-Pulver und Preßlingen.

2. Adsorption - gravimetrische Untersuchungen

2.1 Erst - Zweitisothermen

In Abschnitt II 3.3 war vermutet worden, daß die Adsorptionskapazität der untersuchten Oxide mit der Zeit wächst, innerhalb welcher das Adsorptiv mit der Oberfläche in Kontakt steht. Für die Adsorption an Al_2O_3 konnte diese Vermutung bestätigt werden, wie Abb. 8 zeigt.
Dort sind als offene Meßpunkte die adsorbierten Mengen angegeben, die sich nach 2-stündiger Adsorption je Meßpunkt bei dem angegebenen Druck und der angegebenen Temperatur an der frisch vorbehandelten Oberfläche einstellten. Anschließende 12-stündige Desorption und erneute Adsorption führte zu Zweitisothermen (ausgefüllte Meßpunkte). Wie in Abschnitt II 3.3 beschrieben, betrug die Meßzeit je Punkt hierbei etwa 90 Minuten, wobei der eingetragene Wert aber schon nach 30 - 45 Minuten erreicht war.

Erst- und Zweitisothermen von Äthanol an SiO_2 fallen dagegen zusammen, wenn man vom Partialdruck Null absieht. Mögliche Gründe für diese Diskrepanz zu den Messungen von Borello et al. - Abschnitt II 3.3 - werden im Zusammenhang mit spektroskopischen Ergebnissen diskutiert. Messungen von Figueras Roca et al. (45) am Aluminiumsilikat sind insofern nicht zu vergleichen, als bei ihrer dynamischen Meßmethode nur sehr kurze Kontaktzeiten auftraten.

2.2 Adsorptionsisothermen

Die gemessenen Zweitisothermen für Adsorption von Äthanol und tert. Butanol an Aluminium- und Siliciumoxid sind in den Abb. 9 - 12 dargestellt. Zum besseren Vergleich wurden die pro m^2 adsorbierten Molmengen M gegen den Alkoholpartialdruck aufgetragen.
Die Isothermen von Äthanol an Aluminiumsilikat MOX 170 fallen mit den Isothermen des Äthanols an SiO_2 zusammen und sind nicht getrennt aufgeführt.

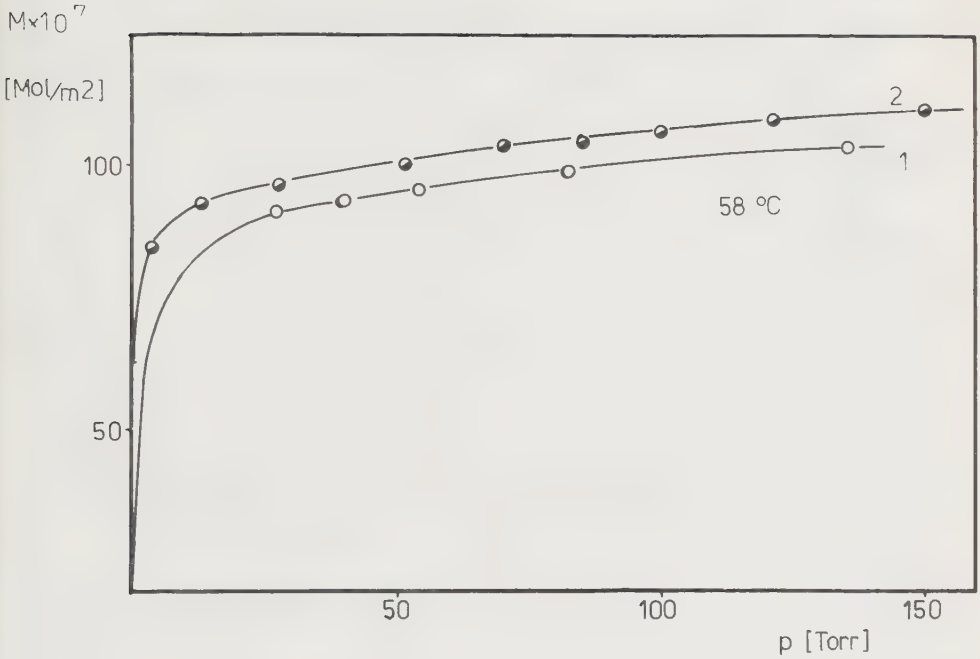


Abb. 8: Erst-(1) Zweitisotherme (2) für Äthanol an Al_2O_3

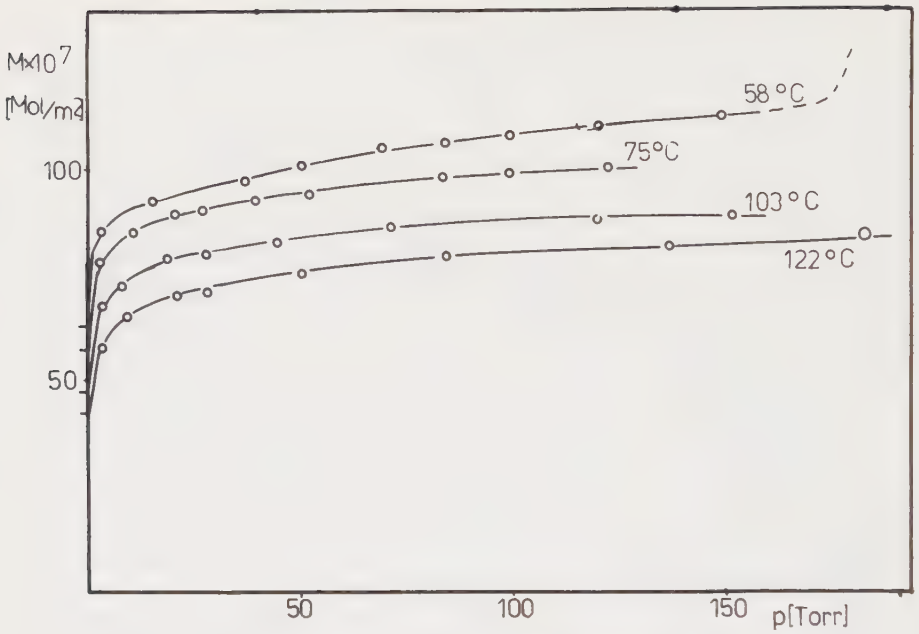


Abb. 9: Adsorptionsisothermen von Äthanol an Al_2O_3

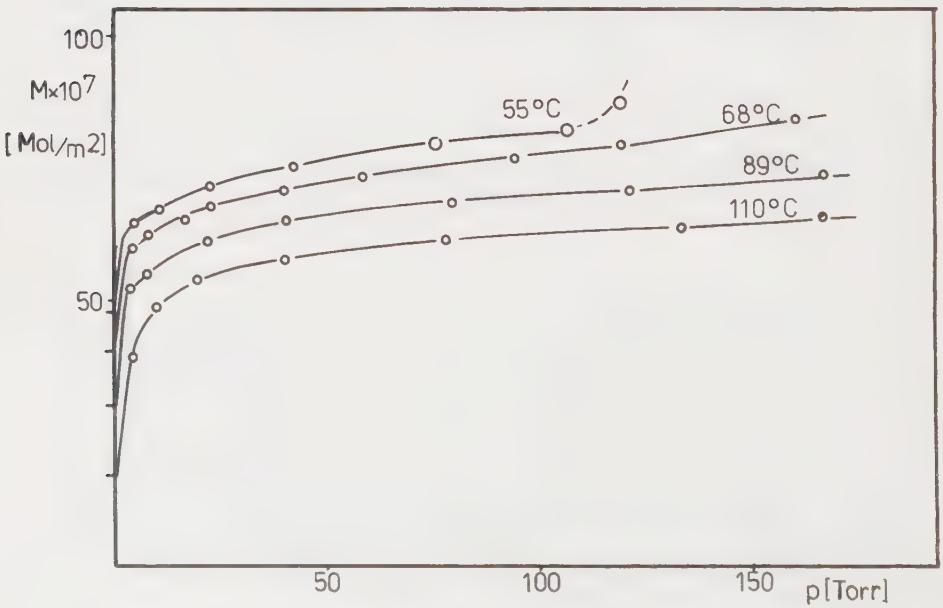


Abb. 10: Adsorptionsisothermen von t-Butanol an Al_2O_3

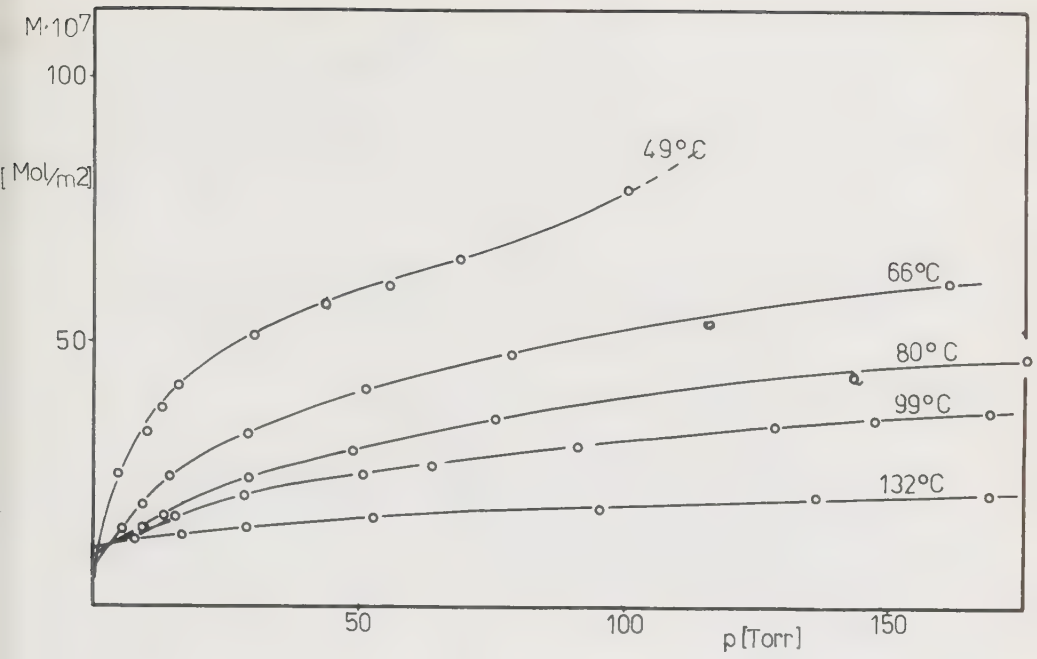


Abb. 11: Adsorptionsisothermen von Äthanol an SiO_2

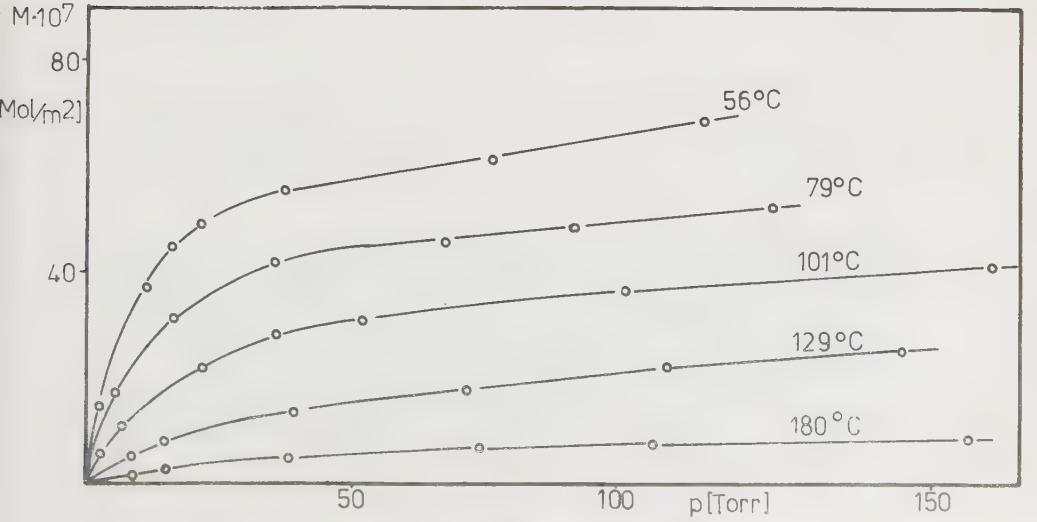


Abb. 12: Adsorptionsisothermen von t-Butanol an SiO_2

Dahingegen konnten im vorgegebenen Temperaturintervall keine Adsorptionsisothermen von t-Butanol an MOX 170 aufgenommen werden, weil der Zerfall des Butanols an diesem Oxid nicht mehr zu vernachlässigen war (Abschnitt V 2.); das System t-Butanol / MOX 170 wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

Bei den übrigen Systemen wurde durch reaktionskinetische Messungen sichergestellt, daß Alkoholzerfall keinen merklichen Einfluß auf die angegebenen Isothermen hatte.

2.3 Theoretischer Ansatz für Isothermen

Die Aufnahme der Isothermen hatte in erster Linie das Ziel, eine Grundlage für die quantitative Auswertung der I-R-spektroskopischen Messungen zu schaffen. Gleichzeitig geben die Isothermen aber auch Hinweise auf die Stärke der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Festkörperoberfläche.

Zur Diskussion dieser Frage gehen wir von dem allgemeinen Ansatz [2] aus.

$$\theta(p,T) = \int_0^\infty f(E)\, \theta(p,E,T)\, dE \qquad [2]$$

Hierin bedeuten $\theta(p,T)$ die Bedeckung der Gesamtoberfläche, $f(E)$ eine Verteilungsfunktion der Adsorptionszentren, klassifiziert nach dem Adsorptionspotential E und $\theta(p,E,T)$ die Bedeckung der Zentren eines Potentials.
Beziehung [2] beschreibt durch Einführung von $f(E)$ ein mögliches heterogenes Verhalten der Oberfläche, durch Wahl der Funktion $\theta(p,E,T)$, der Adsorptionsisotherme für Zentren gleichen Potentials, lassen sich auch Wechselwirkungen der Moleküle in der adsorbierten Phase berücksichtigen.
Beschränkt man sich auf wechselwirkungsfreie und lokalisierte Adsorption, kann für $\theta(p,E,T)$ eine Langmuir-Isotherme einge-

setzt werden und Beziehung [2] geht über in [3]

$$\theta(p,T) = \int_0^\infty \frac{f(q)\,dq}{1+(1/K_o p)\,\exp(-q/RT)} \qquad [3]$$

Aus Konventionsgründen wurde in [3] das Potential E durch die Adsorptionswärme q ersetzt, p bedeutet den Gleichgewichtsdruck und $K_o \exp(q/RT)$ die Gleichgewichtskonstante der Adsorption. Wegen der allgemeinen Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten muß bedacht werden, daß die in [3] auftretende Größe K_o temperaturabhängig sein kann.

Wenn man auch noch verschiedenartige Adsorptionsstrukturen zuläßt, kommt jeder Struktur eine eigene Gleichgewichtskonstante zu, was in [3] dadurch berücksichtigt werden kann, daß K_o noch als Funktion der Zentren bzw. q aufgefaßt wird (46, 47).

2.4 Verlauf der Isothermen

Neben der Erscheinung der irreversiblen Adsorption, die im nächsten Abschnitt näher diskutiert wird, beobachtet man an Al_2O_3 einen relativ steilen Anstieg der adsorbierten Menge schon bei kleinen Partialdrücken; danach scheint eine gewisse Sättigung der Oberfläche erreicht zu sein, bis schließlich Kondensationserscheinungen auftreten.

Im Gegensatz dazu ist die Krümmung der Isothermen am SiO_2 gleichmäßiger und ein "Knick" wird nicht ausgebildet.

Diese Unterschiede weisen darauf hin, daß an den Oxiden unterschiedliche Zentrenstärken und -verteilungen wirksam werden. Die Bindungsenergien, ausgedrückt durch die Adsorptionskonstante in Beziehung [3], müssen im Mittel an Al_2O_3 stärker sein als an SiO_2, da bereits bei kleinen Partialdrücken Sättigung auftritt.

2.5 Irreversible Adsorption

Bei dem Vergleich der Isothermen fällt weiterhin auf, daß an Al_2O_3 relativ große Mengen beider Alkohole irreversibel adsorbiert bleiben, während die Isothermen an SiO_2 nahezu reversibel sind; der Begriff "irreversibel adsorbierte Menge" sei hier durch die beschriebene Meßmethode (Abschnitt II 3.3) definiert.

Die "irreversibel adsorbierten Mengen" m_i sind in den Abbildungen 13, 14 nochmals gegen die Desorptionstemperatur aufgetragen. An Al_2O_3 nimmt m_i mit steigender Temperatur ab; an SiO_2 können nur kleine Mengen irreversibel adsorbierten Äthanols nachgewiesen werden, die mit steigender Temperatur zunehmen, während t-Butanol im Rahmen der Meßgenauigkeit überhaupt nicht irreversibel adsorbiert bleibt.

Von der Adsorption des t-Butanols an SiO_2 abgesehen stehen diese Ergebnisse in gewissem Widerspruch zu der Modellisotherme [3] , die voraussagt, daß die adsorbierte Menge für den Partialdruck p = 0 gegen Null geht.

Kinetische Überlegungen zeigen jedoch, daß die Desorptionsgeschwindigkeit mit abnehmender Bedeckung der Oberfläche fällt, und daß dieser Trend wesentlich verstärkt wird, wenn die Oberfläche heterogen ist, da dann in zunehmendem Maße von stärkeren Zentren desorbiert werden muß und sich das Gleichgewicht zugunsten der adsorbierten Phase verschiebt. Überdies wird man infolge von Diffusion des desorbierten Alkohols auch im reinen Stickstoff nie den Partialdruck p = 0 erreichen können.

Sofern sich Adsorptionsstrukturen mit großer Bindungsstärke an die Oberfläche (viel größer als die thermische Energie kT) ausbilden, wird es deshalb in praktischen Messungen nicht mehr gelingen, bei kleineren Partialdrücken den wahren Verlauf der Adsorptionsisotherme zu bestimmen.

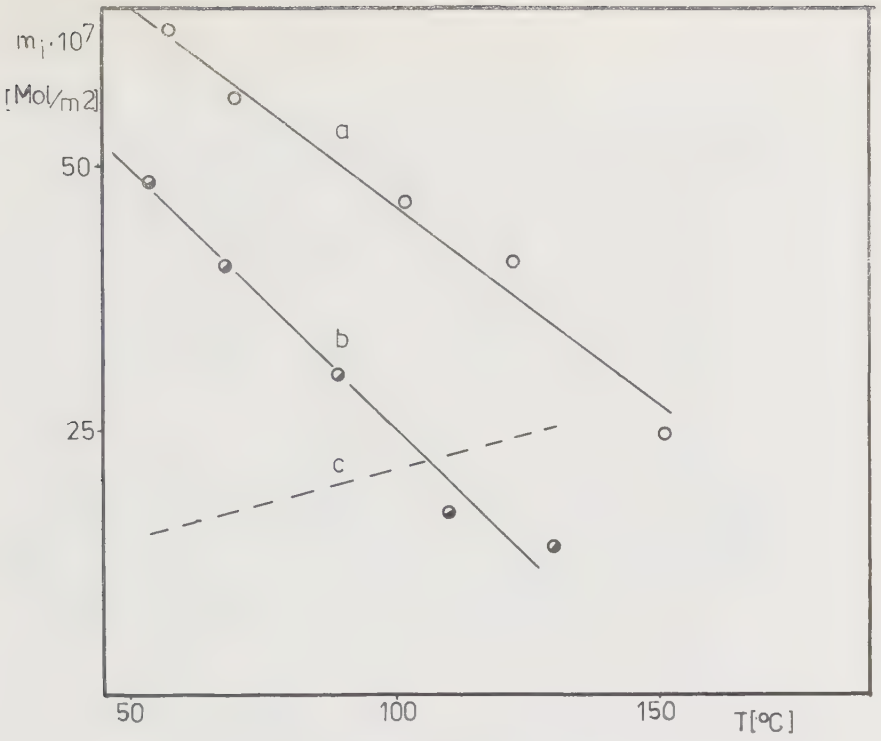


Abb. 13: An Al_2O_3 adsorbierte irreversible Mengen m_i als Funktion der Desorptionstemperatur
a: Äthanol b: t-Butanol c: Differenz (a-b)

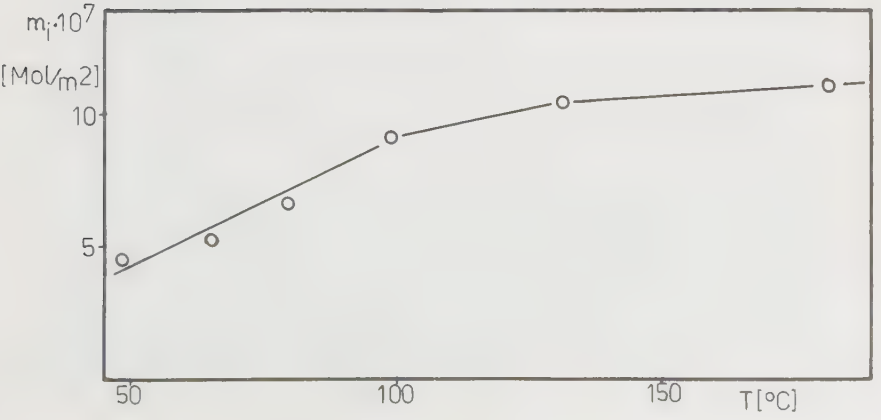


Abb. 14: An SiO_2 irreversibel adsorbierte Menge Äthanol als Funktion der Desorptionstemperatur

2.5.1 Bedeutung der irreversiblen Adsorption

Die spätere Diskussion der Adsorptionsstrukturen von Alkohol an Al_3O_3 und SiO_2 anhand von Ergebnissen aus der Literatur sowie eigenen Messungen - Abschnitt IV 3 - ergibt, daß beide Alkohole über Wasserstoffbrücken an die Oberfläche gebunden werden, Äthanol aber zusätzlich noch mit Oberflächengruppen der Oxide reagieren kann, was zu besonders stark gebundenen Strukturen führt, die im untersuchten Temperaturbereich praktisch nicht mehr von der Oberfläche entfernt werden können.

Das Fehlen einer irreversiblen Adsorption im Falle des t-Butanols an SiO_2 zeigt, daß molekular über Wasserstoffbrücken gebundenes Butanol an diesem Oxid leicht desorbierbar ist. Wir vermuten, daß gleiches auch für an SiO_2 molekular gebundenes Äthanol gilt und schreiben deshalb die kleinen Mengen irreversibel adsorbierten Äthanols den Oberflächenreaktionen zu, die wegen notwendiger Aktivierung mit zunehmender Temperatur in verstärktem Maße auftreten, womit die Temperaturabhängigkeit von m_i erklärt ist.

Dahingegen kann die Existenz von irreversibel adsorbiertem t-Butanol an Al_2O_3 keinen Oberflächenreaktionen zugeschrieben werden; es muß vielmehr angenommen werden, daß sich hier, zumindest teilweise, sehr starke Wasserstoffbrücken ausbilden, die im definierten Sinne irreversibel sind.

Der Abfall von m_i mit steigender Temperatur, Abb. 13 b, kann leicht durch die gewöhnliche Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten oder der Desorptionsgeschwindigkeit erklärt werden und erlaubt keine Schlüsse darüber, ob sich die fest gebundenen Spezies noch untereinander hinsichtlich ihrer Bindungsstärke unterscheiden.

Gemäß den erwähnten Ergebnissen von Abschnitt IV 3 setzt sich die an Al_2O_3 irreversibel adsorbierte Menge Äthanol aus zwei Anteilen zusammen, die einmal von Oberflächen-

reaktionen, zum anderen von durch starke Wasserstoffbrücken gebundenem Alkohol herrühren. Im Einklang mit dieser Interpretation steht die Tatsache, daß an Al_2O_3 mehr Äthanol als t-Butanol irreversibel gebunden bleibt, vgl. Abb. 13. Sterische Ursachen können ausgeschlossen werden, da die irreversiblen Belegungen unterhalb der Monobelegung liegen, die anhand der B-Punkt-Methode oder über den Platzbedarf der Molekeln (48) abgeschätzt werden können.
Sofern sich beide Adsorptionsformen in erster Näherung unabhängig voneinander bilden und die Bindungsstärken von molekular adsorbiertem Äthanol und t-Butanol vergleichbar sind, können wir den Unterschied in den irreversibel adsorbierten Mengen der Oberflächenreaktion des Äthanols zuschreiben; nach Abb. 13 c führt die Reaktion zu einer Belegung zwischen $15 - 25 \cdot 10^{-7}$ Mol Äthanol$/m^2$.

2.6 Adsorptionswärme

Über die Clausius-Clapayron-Gleichung [4]

$$\frac{d \ln p}{d (1/T)} = q/R \qquad [4]$$

lassen sich aus den Adsorptionsisothermen direkt die isosteren Adsorptionswärmen berechnen, wenn es sich um wirkliche Gleichgewichtsisothermen handelt.
Von den untersuchten Systemen treffen diese Voraussetzungen zunächst nur für die Adsorption des t-Butanols an SiO_2 zu. In den anderen Fällen erscheint die Auswertung gerechtfertigt, wenn man

a) den Bereich kleiner Partialdrücke (unterhalb 5 - 10 Torr), wo die Isothermen kaum mehr exakt sind, vernachlässigt,
b) annimmt, daß sich bei höheren Partialdrücken das Gleichgewicht einstellt.

Die Annahme b) bedeutet insbesondere, daß mögliche Oberflächenreaktionen bis zum Gleichgewicht ablaufen.

Die Ergebnisse der direkten Berechnung sind in Abb. 15, wo die Adsorptionswärmen als Funktion der Belegung aufgetragen sind, angegeben.
Die Adsorptionswärme q steigt an Al_2O_3 mit fallender Belegung, wie es für heterogene Oberflächen bei nur geringer lateraler Wechselwirkung erwartet wird. Die hohen Werte von q bei kleineren Belegungen weisen darauf hin, daß dort schon Wechselwirkungen vom Charakter einer chemischen Bindung auftreten. An SiO_2 bleiben die Adsorptionswärmen dagegen über einen weiten Bereich der Bedeckung konstant bei $(14,5 \pm 0,5)$ kcal/Mol. Wegen der Beteiligung von Oberflächenreaktionen im Fall der Äthanoladsorption sollte man erwarten, daß sich die Adsorptionswärmen von Äthanol und t-Butanol stärker unterscheiden, da sich die Reaktionswärmen bei der gewählten Auswertung den eigentlichen Adsorptionswärmen überlagern. Kleine Unterschiede sind am Al_2O_3 zu beobachten, während an SiO_2 der Anteil der Reaktionswärme nur sehr gering sein kann.
Es sei nochmals wiederholt, daß der bisherigen Auswertung die Annahme zugrunde lag, alle Prozesse, die zur Bindung von Alkohol an die Oberfläche führen, befänden sich im Gleichgewicht. Tatsächlich ist diese Voraussetzung jedoch kaum realistisch. Spätere Ergebnisse zeigen, daß das Ausmaß der Oberflächenreaktionen mit Kontaktzeit und -temperatur zunimmt und beispielsweise zu einer nahezu vollständigen Äthylierung der SiO_2-Oberfläche führt (vgl. Abschnitt IV). Dann geben die Adsorptionsisothermen des Äthanols jedoch keine Gleichgewichtswerte mehr an. Ähnliches kann auch für die Strukturen, die über starke Wasserstoffbrücken gebunden sind, vermutet werden. Im Fall der Adsorption von t-Butanol an Al_2O_3, für die Oberflächenreaktionen ausgeschlossen werden können, deutet die zeitabhängige Adsorptionskapazität (vgl. Erst-Zweitisothermen) darauf hin, daß die Umordnung der adsorbierten Molekeln nicht spontan erfolgt, sondern eine gewisse Aktivierungsenergie aufzubringen ist. Möglicherweise befindet sich auch dieser Prozeß trotz der gewählten Meßtechnik noch nicht im Gleichgewicht.

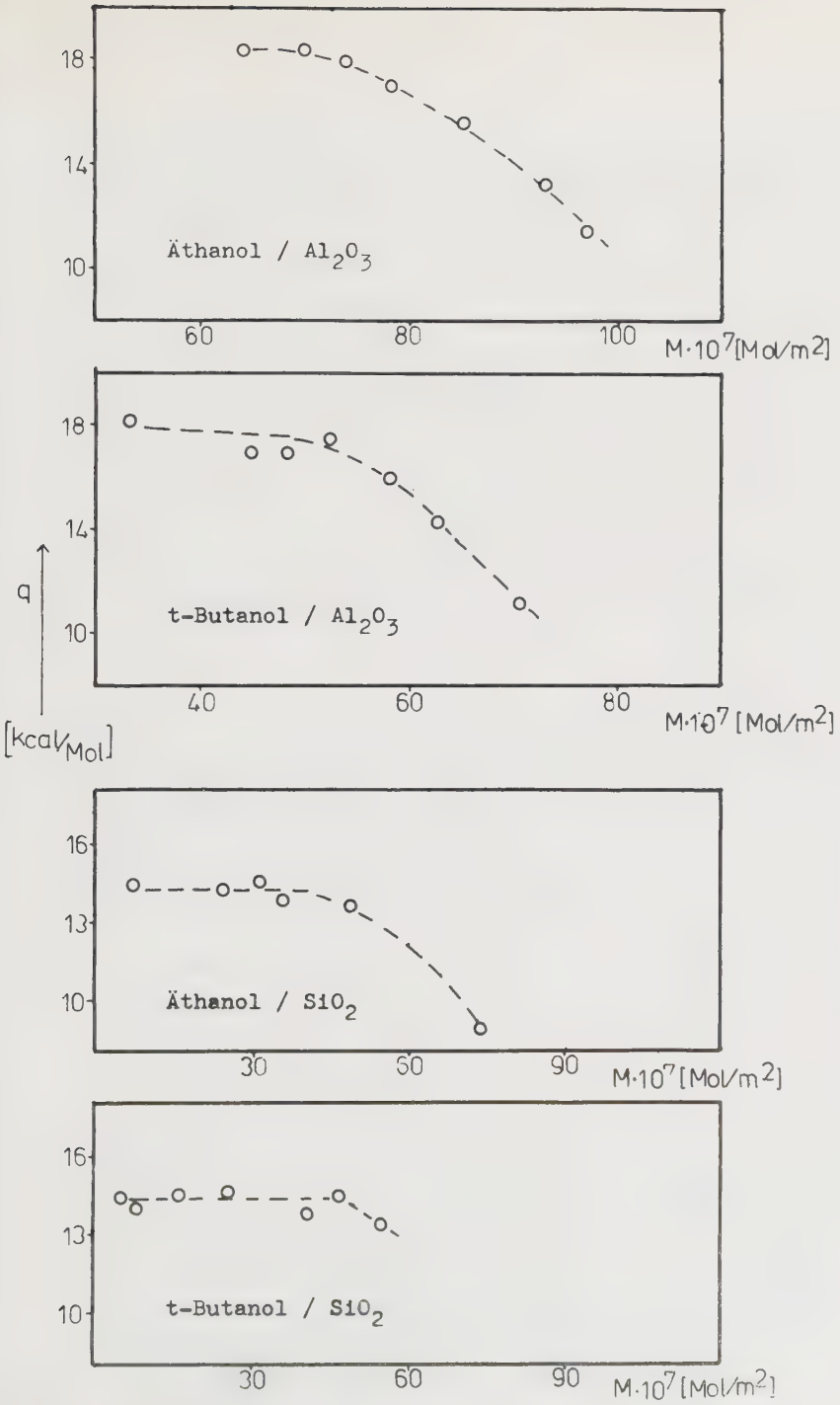


Abb. 15: Adsorptionswärmen in Abhängigkeit von der Belegung

Nehmen wir an, daß die aktivierten, nicht im Gleichgewicht stehenden Prozesse zu stark gebundenen Strukturen führen, die im definierten Sinne nicht desorbiert werden können, ist ihr Anteil durch die gemessenen irreversiblen Mengen m_i gegeben. Aus den Isothermen Abb. 9 - 11, in denen die gesamte adsorbierte Menge gegen den Partialdruck aufgetragen ist, lassen sich dann durch Abzug der irreversiblen Mengen m_i von den Gesamtmengen M reversible Isothermen konstruieren, die die Mengen weniger stark gebundener Strukturen angeben, die im Gleichgewicht an der vorliegenden freien Oberfläche adsorbiert werden - es ist zu beachten, daß die zugängliche Oberfläche jetzt wegen der Temperaturabhängigkeit von m_i, Abb. 13, 14, ebenfalls temperaturabhängig ist. Sofern die so berechneten reversiblen Isothermen wieder auf gleiche Oberfläche normiert werden, kann man aus ihnen nach Gleichung [4] Adsorptionswärmen bezüglich der reversiblen Strukturen berechnen.

Obwohl diese zweite Auswertung zur Ermittlung von Adsorptionswärmen frei ist von den prinzipiellen Bedenken der vorangehenden Methode, können die hier zu ermittelnden Ergebnisse ebenfalls nur Richtwerte darstellen. Der Verlauf der reversiblen normierten Isothermen wird nämlich entscheidend beeinflußt durch die Größe der freien Oberfläche, die man jeder Isotherme zugrunde legt. Diese freie Oberfläche wird hier aus der Differenz von Gesamtoberfläche und irreversibel belegter Oberfläche berechnet, wobei für alle irreversiblen Spezies der gleiche Flächenbedarf pro Gruppe und Unabhängigkeit des Flächenbedarfs von der Temperatur angenommen wird. Beide Annahmen sind gewöhnlich nur in Näherung erfüllt.

An Al_2O_3 ergeben sich für Äthanol und t-Butanol unabhängig von der Bedeckung Adsorptionswärmen von 12 bzw. 11 kcal/Mol.. Die Adsorptionswärme von Äthanol an SiO_2 ändert sich praktisch nicht, da die Konzentration der irreversiblen Spezies im Vergleich zu den reversiblen nur sehr gering ist.
Die gefundenen Werte der Adsorptionswärmen liegen deutlich unterhalb der Wärmen, die den Isothermen direkt entnommen wurden, was bestätigt, daß die hier erfaßten Adsorptions-

strukturen schwächer gebunden sind als die irreversiblen Spezies; ihre Größenordnung ist jetzt vergleichbar mit den Adsorptionswärmen an SiO_2.

2.7 Mathematische Beschreibung der Isothermengestalt

Die Gestalt der Isothermen wird durch den Ansatz [3] beschrieben, worin allerdings die Verteilungsfunktion f(q) unbekannt ist. Wenn es gelingt, den experimentell gefundenen Verlauf in geschlossener Form durch eine verallgemeinerte Freundlich-Isotherme (49) darzustellen, kann jedoch eine mögliche Verteilungsfunktion gefunden werden (47, 49, 50); auf deren Bestimmung wird hier verzichtet, da der Isothermenverlauf wegen der Existenz irreversibel adsorbierter Mengen nicht eindeutig anzugeben ist.
Im Hinblick auf spätere reaktionskinetische Messungen haben wir aber versucht, die Adsorptionsisothermen des Äthanols an SiO_2 über Freundlich- oder Langmuir-Isothermen zu beschreiben; für die Langmuirform wurde molekulare Adsorption an einem Zentrum, an einem Doppelzentrum und dissoziative Adsorption angenommen. Keiner der 4 Ansätze führte zu einer befriedigenden Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, so daß auch keine Adsorptionskonstanten bestimmt werden konnten.

3. Adsorption - IR-spektroskopische Untersuchungen

3.1 Äthanol - Al_2O_3

Die IR-Spektren von an Al_2O_3 adsorbiertem Äthanol sind bereits von einer Reihe von Autoren untersucht worden (7, 13, 51 - 55). Aus diesen Arbeiten hat sich ergeben, daß prinzipiell 3 Formen der Adsorption möglich sind.

1) Der Alkohol wird über Wasserstoffbrücken an die Oberfläche des Oxids gebunden.
   In diesem Fall erwartet man ein Spektrum, das dem des Alkohols in flüssiger Phase sehr ähnlich ist; insbesondere sollte eine intensive Bande zwischen 3000 und 3600 cm^{-1}, charakteristisch für die O-H--O Brücken, auftauchen, wobei gleichzeitig die Bande der Oberflächenhydroxylgruppen zumindest teilweise verschwinden (7, 51 - 53).

2) Schon bei Zimmertemperatur bildet sich auch eine Alkoholatstruktur an der Oberfläche aus. Charakteristisch für diese Struktur sind zwei Banden bei 1165 und 1100 cm^{-1}, wie der Vergleich mit dem Spektrum des Aluminiumäthylats ergibt (7, 51 - 55).

3) Bei höheren Temperaturen (ab etwa 150°C) findet man Spezies, die einem Oberflächenacetat zugeordnet werden. Es treten dann die sehr intensiven COO Valenzschwingungen bei 1470 und 1585 cm^{-1} auf, die in allen anorganischen Acetaten beobachtet werden (54, 55).

Im Gegensatz zur Adsorptionsform 1) sollten mit den Strukturen 2) und 3) keine Wasserstoffbrücken verknüpft sein.

In Abb. 16 - 19 sind Spektren angegeben, die an dem vorliegenden Oxid aufgenommen wurden. Die Ordinate gibt die Durchlässigkeit D an, auf der Abszisse sind Wellenzahlen in cm^{-1} aufgetragen.
Im folgenden sollen die einzelnen Banden kurz diskutiert werden, insbesondere als Funktion von Temperatur und Bedeckung.

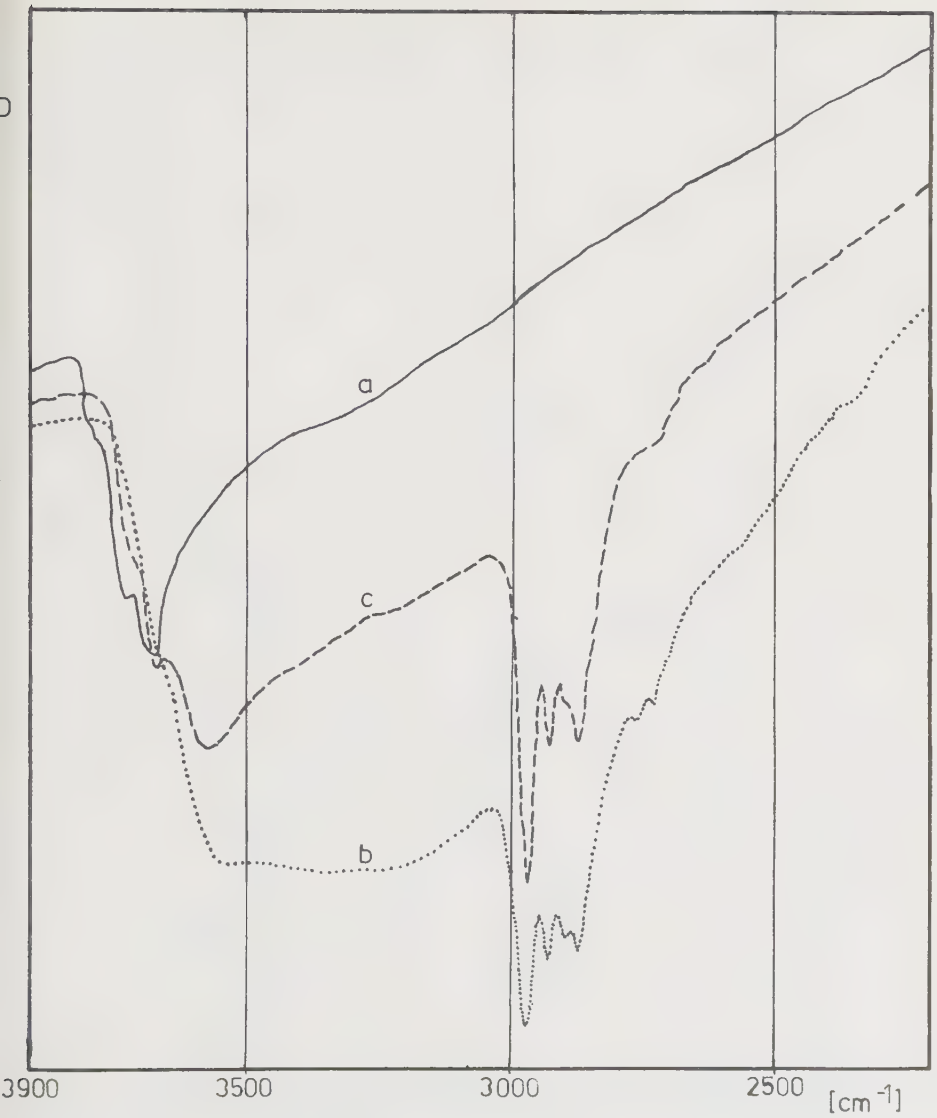


Abb. 16: Spektren von Äthanol-Al_2O_3
a: vor Adsorption
b: Al_2O_3 unter 44 Torr Äthanoldampf 58°C
c: Desorption bei 58°C

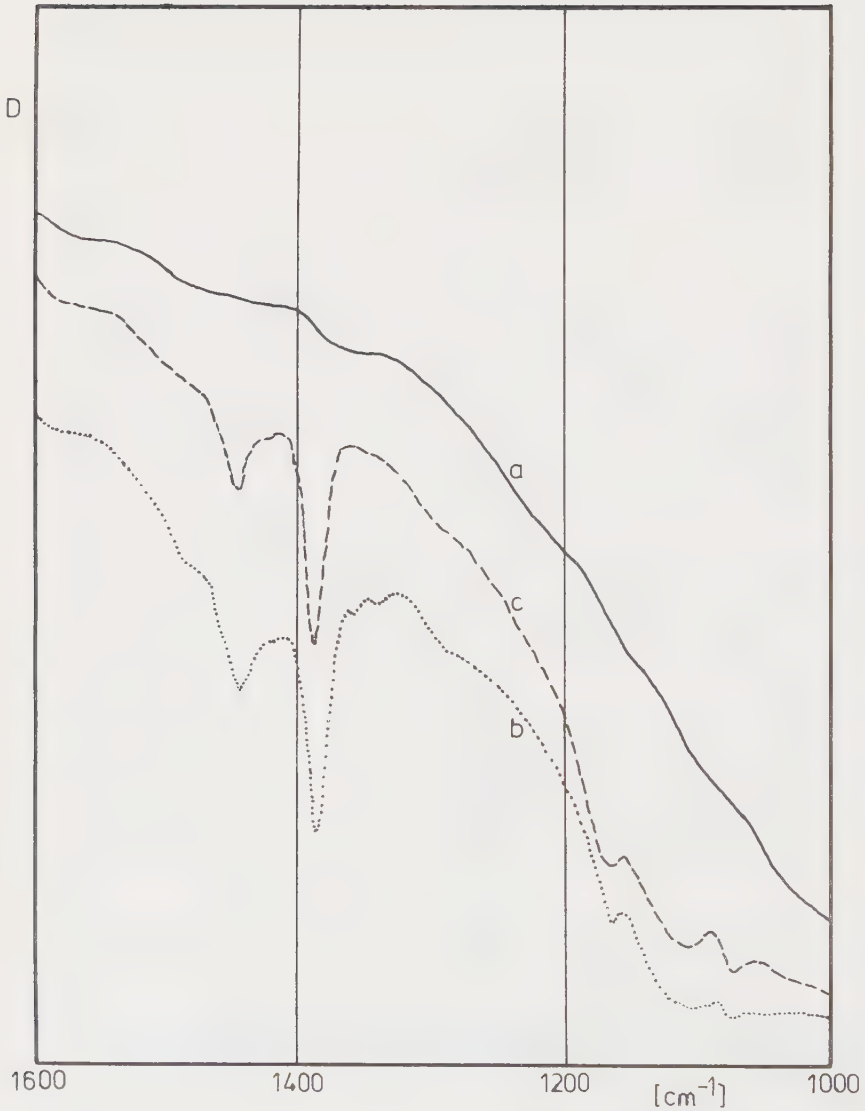


Abb. 17: Spektren von Äthanol-Al_2O_3
a: vor Adsorption
b: Al_2O_3 unter 44 Torr Äthanoldampf, 58°C
c: Desorption bei 58°C

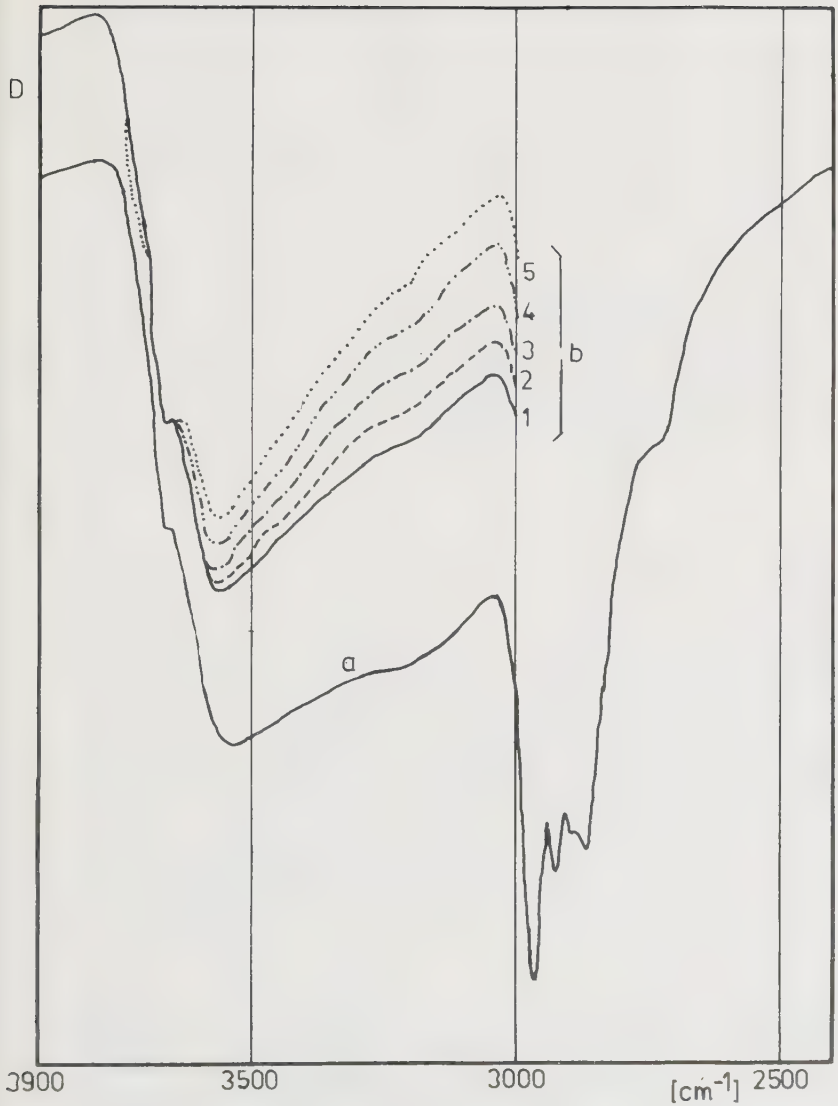


Abb. 18: Spektren von Äthanol-Al_2O_3
a: Al_2O_3 unter Äthanoldampf, 95 Torr, 122°C
b: schrittweise Desorption bei 100°C
1) 15 sec. 2) 30 sec. 3) 1 min.
4) 5 min. 5) 60 min.

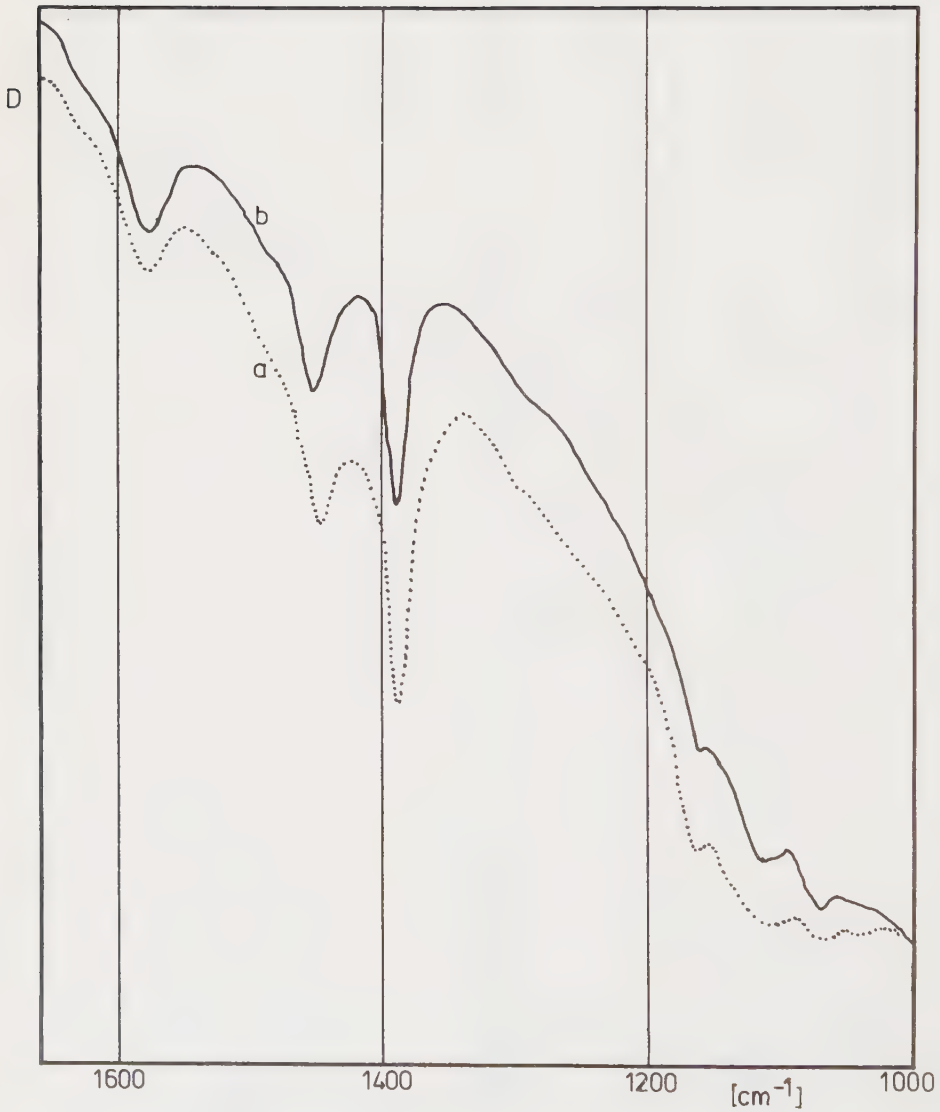


Abb. 19: Spektren von Äthanol-Al_2O_3
a: Al_2O_3 unter 95 Torr Äthanoldampf bei 122°C
b: Desorption bei 122°C

3.1.1 CH-Schwingungen

Die Banden bei 2970 und 2870 cm^{-1} können eindeutig der asymmetrischen bzw. symmetrischen CH_3-Valenzschwingung zugeordnet werden (56), die Bande bei 2930 cm^{-1} der symmetrischen CH_2-Valenzschwingung (Abb. 16 und 18). Entsprechend ihrer größeren Intensität sind im Spektrum nur noch die CH_3 - Deformationsschwingungen bei 1385 und 1450 cm^{-1} zu beobachten (Abb. 17 und 19).
Die Bandenlagen stimmen gut mit den Lagen in flüssigem Äthanol überein (7) und bleiben auch unabhängig von Temperatur und Belegung, abgesehen von der 1450 cm^{-1} - Schwingung (s. Abschnitt 3.1.3) konstant; die Intensität der CH_3 - Absorptionen ist dagegen abhängig vom Alkoholpartialdruck und der Temperatur.

3.1.2 Äthylatstruktur

In allen Adsorptionsspektren treten die charakteristischen Banden des Aluminiumäthylats bei 1165 und 1110 cm^{-1} auf. Wiederum ändert sich die Bandenlage nicht mit Temperatur oder Belegung, im Gegensatz zu den CH_3-Banden bleibt aber auch die Bandenintensität im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant. Wegen der beginnenden Absorption des Al_2O_3 ab 1200 cm^{-1} ist die Genauigkeit der Auswertung gegenüber den CH_3-Banden zwar stark herabgesetzt, jedoch sollten ähnlich große Änderungen wie dort durchaus zu beobachten sein. Wir vermuten deshalb, daß bereits bei tiefen Temperaturen alle zur Verfügung stehenden Zentren der Oberfläche verbraucht werden (54).

3.1.3 Acetatstruktur

Die Bande bei 1585 cm^{-1} nimmt eindeutig zu mit steigender Belegungstemperatur und ist sogar schon bei 100°C schwach angedeutet. Gleichzeitig wird die Bande der asymmetrischen CH_3-Deformationsschwingungen bei 1450 cm^{-1} leicht zu größeren Wellenzahlen verschoben, was auf eine Überlappung mit der symmetrischen COO-Valenzschwingung hindeutet.

Die Konzentration der Oberflächenspezies mit Acetatstruktur ist im vorliegenden Meßbereich der Temperatur noch vernachlässigbar klein gegenüber den Konzentrationen der beiden anderen Adsorptionsformen.
Unter der Annahme, daß 2/5 aller Oberflächenatome Aluminium und 3/5 Sauerstoff- und OH-Ionen sind, ergibt eine Abschätzung nach Greenler (54), daß die Alkoholatkonzentration im wesentlichen der Aluminiumionenkonzentration entspricht, während die Acetatstruktur nur 5 - 9 % der Sauerstoffatome besetzt. Bei etwa dieser Acetatkonzentration erhält man ein Spektrum nach Abb. 21 (54) - Äthanoladsorption an Al_2O_3 bei 300°C - . Es wird ersichtlich, daß die CH_3-Bande bei 1385 cm^{-1} nur noch relativ schwach auf der langwelligen Seite der kräftigen COO-Bande bei 1465 cm^{-1} ausgebildet ist.

Der Vergleich mit einem von uns aufgenommenen Spektrum - z.B. Abb. 19 - ergibt, daß hier die Acetatstruktur noch weit unter dem Maximalwert von 9 % liegen sollte.

3.1.4 OH-Valenzschwingungen

Die Spektren der Abb. 16 und 18 nach der Alkoholadsorption zeigen, daß das Adsorpt bei allen gemessenen Temperaturen im Gebiet der OH-Valenzschwingungen relativ stark absorbiert. Der Schwerpunkt der Absorptionsbande ist gegenüber der unbelegten Oberfläche zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben und die freien OH-Schwingungen der Oberfläche sind teilweise verschwunden.
Wir vermuten deshalb, daß in dem untersuchten System auch bei höheren Temperaturen noch Alkohol über Wasserstoffbrücken (H-Brücken) an die Oberfläche gebunden bleibt.
Prinzipiell stehen 2 Möglichkeiten zur Bildung von H-Brücken offen. Wegen der sp^3 Hybridisierung des Sauerstoffs im Alkohol ist auch die Ausbildung mehrerer Brücken (maximal 3) zwischen Oberfläche und einer Alkoholmolekel denkbar.

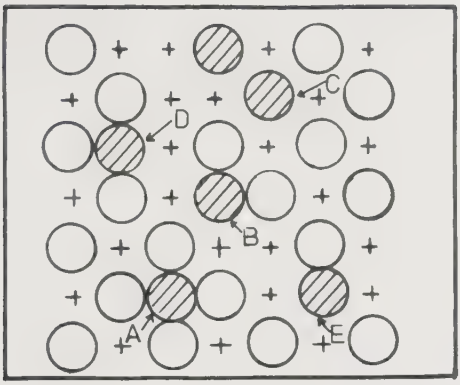


Abb. 20 : Modell der Oberfläche von teilweise dehydroxilierten Al_2O_3 nach Peri

○ : O^{2-}-Ionen + : Al-Ionen

⊘ : Hydroxylgruppen

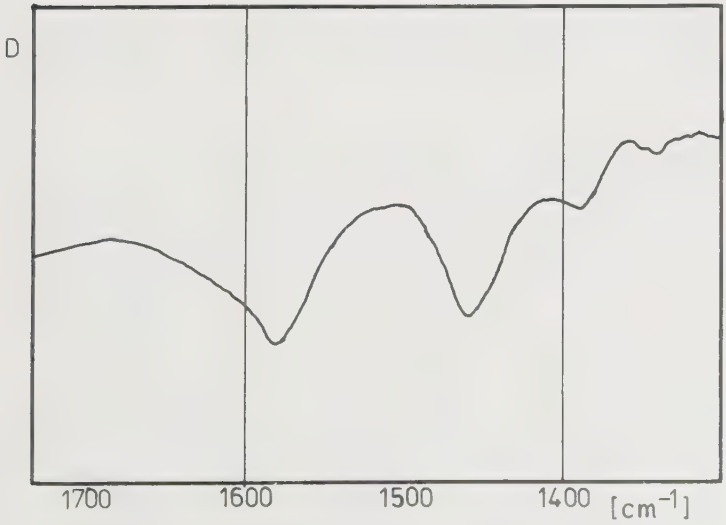
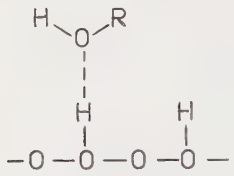
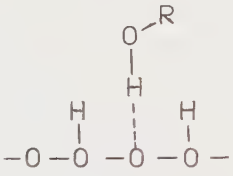


Abb. 21 : Spektrum an Al_2O_3 adsorbierten Äthanols bei 300 °C - nach Greenler

Kagel (57) nimmt die Strukturen a und b an, in denen der Alkohol aktive bzw. passive H-Brücken bildet.
Dalla Lana et al. (58) schließen aus spektroskopischen Befunden auf ein Überwiegen der Struktur a.

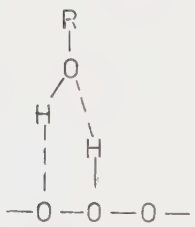


a

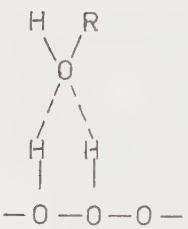


b

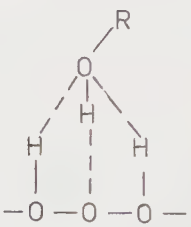
Die Ausbildung von 2 nichtlinearen Wasserstoffbrücken in der Form c wird von Knözinger (7) aufgrund von spektroskopischen und reaktionskinetischen Ergebnissen vorgeschlagen. Schließlich sind auch noch die Strukturen d und e möglich.



c



d



e

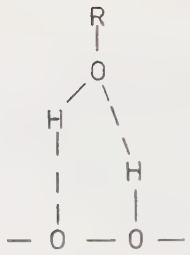
Wie aus Untersuchungen über Wasserstoffbrücken in Flüssigkeiten und Kristallen (59) bekannt ist, verschiebt sich das Absorptionsmaximum der OH-Valenzschwingung mit zunehmender Stärke, d.h. steigender Bildungswärme der Wasserstoffbrücken zu kleineren Wellenzahlen, außerdem nehmen Halbwertsbreite der Banden und Extinktionskoeffizient zu. Modellrechnungen (60, 61) zeigen überdies, daß lineare O-H --- O' Brücken am wahrscheinlichsten sind; d.h. die Verbindungsachse des Protonendonators O-H sollte in die Symmetrieachse eines freien Elektronenpaarorbitals des brückengebundenen Sauerstoffs O' fallen. Andererseits kann aber auch die gleichzeitige Ausbildung zweier oder mehrerer leicht gewinkelter Brücken energetisch stabiler sein (7).

Aufgrund dieser Beobachtungen werden für die angegebenen Strukturen a - d folgende Spektren im Valenzschwingungsbereich erwartet.

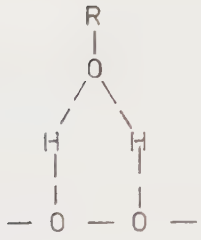
a : Starke Verschiebung der Bande der freien Hydroxylgruppen der Oberfläche; ungestörte Bande der freien OH-Gruppen des Alkohols.

b : Ungestörte Schwingungen der OH-Gruppen der Oberfläche; starke Verschiebung der Bande der freien Alkohol - OH - Gruppen.

c : Die OH-Gruppen der Oberfläche und des Alkohols werden gestört. Die Größe der Verschiebung hängt von der geometrischen Anordnung ab, die sowohl durch Brückenwinkel als auch O-H-Abstand bestimmt wird; leichte Verschiebungen ergäbe Struktur c_1, starke Verschiebungen c_2.



c1



c2

d : Leichte Verschiebung der OH-Gruppen der Oberfläche; störungsfreie Hydroxylgruppen des Alkohols.

e : Störung beider OH-Gruppen je nach Geometrie der Brücken.

Strukturen d) und e) sind jedoch nicht auf stark dehydroxylierten Oberflächen, wie sie hier vorliegen, zu erwarten.

In den gewonnenen Spektren (Abb. 16 und 18) deutet die asymmetrische Form der Absorption im OH-Valenzschwingungsbereich darauf hin, daß hier mehrere unterschiedlich starke Wasserstoffbrücken auftreten, die zu einer Überlagerung mehrerer Absorptionsbanden führen. Insbesondere lassen sich 2 Maxima erkennen, bei 3570 cm^{-1} und um 3200 cm^{-1} entsprechend schwachen bzw. starken Brücken.
- Die Bande bei 3200 cm^{-1} ist deutlich auch bei kleineren Belegungen ($\sim$ 1/4 Monobelegung, Abb. 18) zu erkennen, mögliche Wasserstoffbrücken zwischen adsorbierten Alkoholmolekeln ohne Beteiligung der Oberfläche, wie sie in Flüssigkeiten bei 3300 cm^{-1} auftreten (7), sollten deshalb nicht für diese Bande verantwortlich sein.-
Da Banden der freien Hydroxylgruppen der Oberfläche zum größten Teil ebensowenig wie die des Alkohols - Bande bei 3620 cm^{-1}, siehe Abschnitt IV 3.3 - erkennbar sind, müssen beide an der Brückenbildung beteiligt sein. Nimmt man an, daß eine bestimmte Adsorptionsstruktur vorherrscht, kann dieser Befund nur durch die gleichzeitige Ausbildung zweier Brücken erklärt werden.

Es fällt weiterhin auf, daß die Struktur der leicht verschobenen Bande (3570 cm^{-1}) der der freien Oberflächenhydroxylgruppen ähnlich ist - besonders deutlich geht es aus den Spektren des an Al_2O_3 adsorbierten t-Butanols, Abb. 28 hervor. Dies bedeutet, daß die ursprünglich freien Oberflächenhydroxylgruppen nur leicht gestört werden, während sich die starken Wasserstoffbrücken zwischen der Hydroxylgruppe des Alkohols und einem Sauerstoffion der Oberfläche ausbilden.
Wir kommen damit zu einem Adsorptionsmodell nach Abb. 22, in dem der Alkohol als Protonendonator relativ zu den verhältnismäßig stark basischen O^{2-}-Ionen anzusehen ist, die Oberflächenhydroxylgruppen aber nur vergleichsweise schwache, nichtlineare H-Brücken ausbilden.

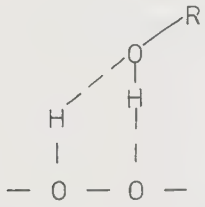


Abb. 22 : Adsorptionsstruktur von Äthanol an Al_2O_3

Das Modell wird gestützt durch die Spektren Abb. 18, die sich bei schrittweiser Desorption des Alkohols ergeben. Es wird deutlich, daß sich die tiefstfrequente Bande der freien Oberflächenhydroxylgruppen bei 3680 cm^{-1} schon nach kurzer Desorption zurückbildet, die beiden anderen jedoch auch nach größtmöglicher Desorption von Alkohol noch nahezu vollständig gestört bleiben.

Nach dem Peri'schen Modell der Oberfläche (Abschnitt III 2.3) repräsentiert aber gerade die Bande bei 3680 cm^{-1} die sauerste der beobachtbaren Hydroxylgruppen - merkliche Unterschiede der Reaktivität der einzelnen Hydroxylgruppen wurden von Peri (93) und Carter (62) nachgewiesen.

Somit erscheint unwahrscheinlich, daß die Oberfläche als Protonendonator für die starken Wasserstoffbrücken wirkt; andererseits wird auch das gezeigte Desorptionsverhalten verständlich, wenn man eine bevorzugte Adsorptionsform nach Abb. 22 annimmt. Abb. 20 zeigt nochmals die von Peri angegebenen Hydroxylgruppenarten mit ihrer Umgebung in der Oberfläche - den hier gefundenen 3 Banden der freien Hydroxylgruppen entsprechen die Zentren A, B und C.

Die Wechselwirkung mit der sauersten OH-Gruppe C kann bei Annahme der Struktur Abb. 22, wenn sie überhaupt möglich ist, nur sehr schwach sein, da die als H-Brückenakzeptoren fungierenden O^{2-}-Ionen relativ weit entfernt sind von dieser Gruppe.

3.1.5 Quantitative Auswertung

In Abb. 23 ist die integrale Intensität der symmetrischen CH_3-Deformationsschwingung bei 1385 cm^{-1}, ausgedrückt durch die Bandenfläche F in willkürlichen Einheiten, gegen die Fläche der asymmetrischen CH_3-Valenzschwingung bei 2970 cm^{-1} aufgetragen. Die Proportionalität beider Intensitäten bestätigt den ursächlichen Zusammenhang beider Banden. Dahingegen besteht eine solche Proportionalität zwischen den Banden bei 2970 cm^{-1} und 1450 cm^{-1} nicht mehr, da diese Bande nur teilweise von den symmetrischen CH_3-Deformationsschwingungen herrührt (vgl. Abschnitt IV 3.1.3).
Der quantitative Zusammenhang zwischen der CH_3-Bande bei 2970 cm^{-1} und den Banden der gestörten Hydroxylgruppen (eine Trennung beider Banden ist nicht möglich) ist in Abb. 24 dargestellt. Wiederum ergibt sich eine Gerade, die allerdings nicht durch den Ursprung geht. Der Verlauf bestätigt die gleichzeitige Existenz zweier Adsorptionsstrukturen, nämlich von über Wasserstoffbrücken gebundenen Strukturen und solchen, die nicht mit der Ausbildung von Brücken verknüpft sind; der positive Wert der CH_3-Intensität bei der O-H--O -Intensität Null zeigt an, daß Äthylat- und Acetat-

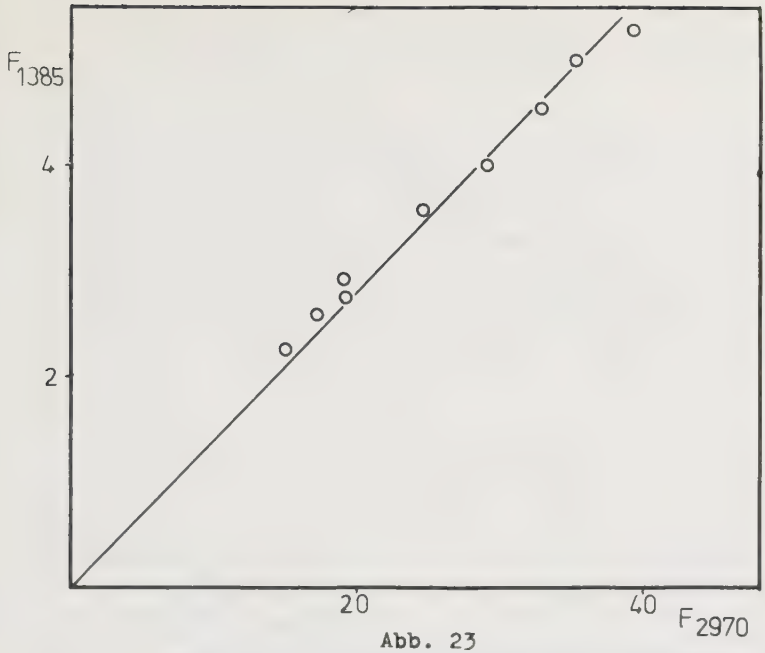


Abb. 23

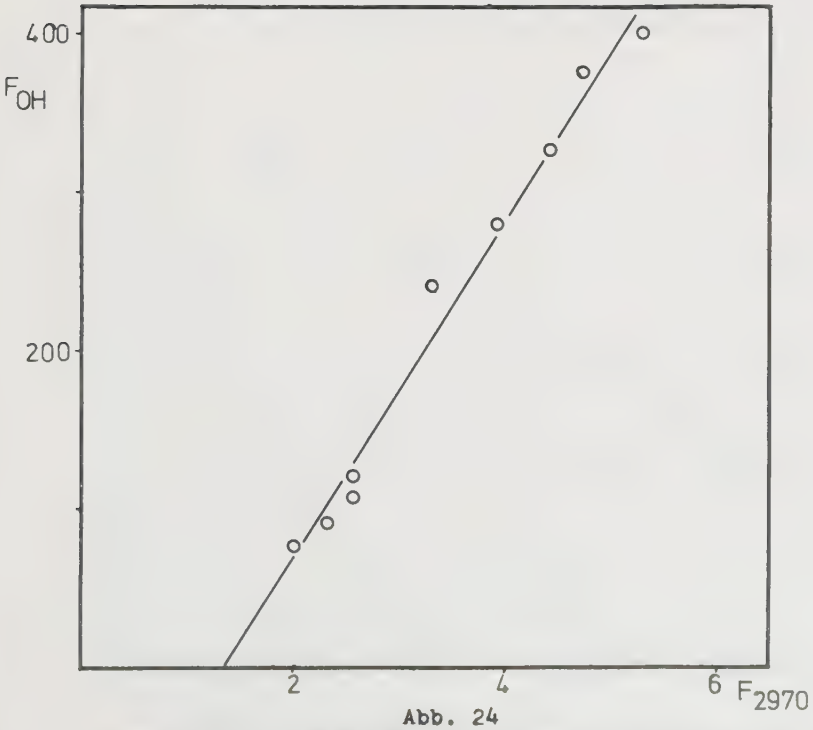


Abb. 24

Auftragung der Flächen (in willkürlichen Einheiten) der bezeichneten Banden-F_{OH} gibt die Fläche der gebundenen OH-Gruppen an.

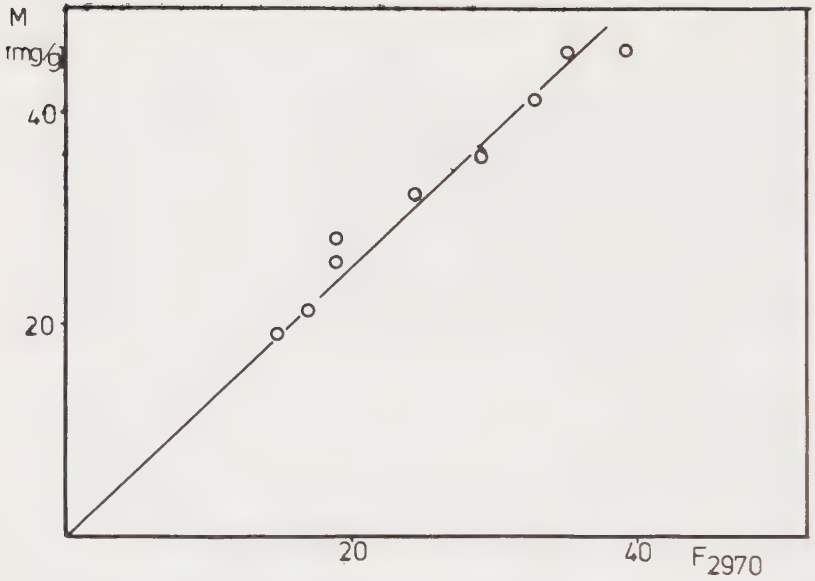


Abb. 25: Gravimetrisch bestimmte adsorbierte Menge als Funktion der Bandenfläche

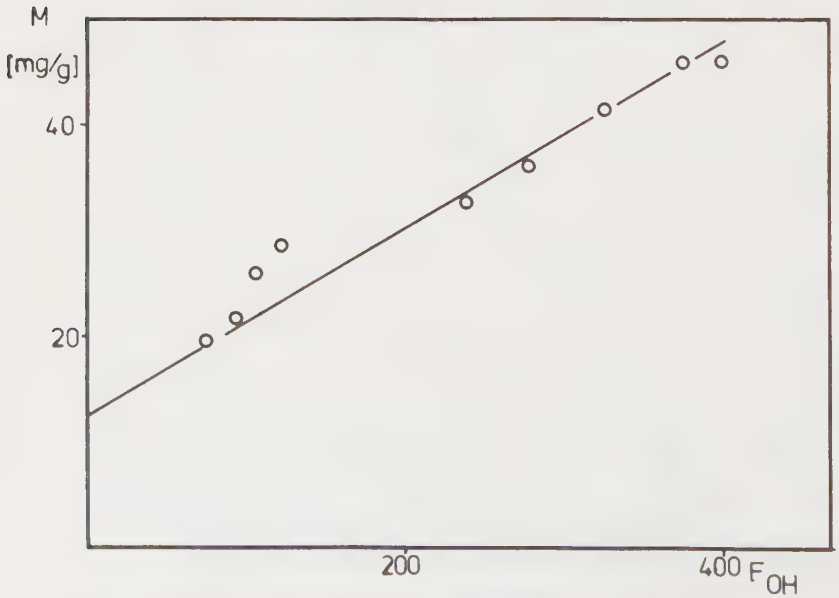


Abb. 26: Gravimetrisch bestimmte adsorbierte Menge als Funktion der Bandenfläche der gebundenen OH-Gruppen

strukturen fester gebunden sind als H-Brücken-Strukturen. Wie die Diskussion in Abschnitt IV 3.1.3 ergeben hatte, ist die Konzentration der Acetatstruktur vernachlässigbar klein, die des Äthylats im Meßbereich konstant. Der lineare Zusammenhang nach Abb. 24 weist unter diesen Voraussetzungen darauf hin, daß die Banden der gestörten Hydroxylgruppen im wesentlichen auf gleichartig gebundene Spezies zurückzuführen sind.

3.1.6 Vergleich mit Adsorptionsmessungen

Qualitativ bestätigen die Ergebnisse der Spektroskopie zunächst die in Abschnitt IV 2.5 ausgesprochene Vermutung, daß im wesentlichen 2 Adsorptionsformen vorliegen, von denen die Äthylatstruktur im Meßbereich nicht desorbierbar ist, da sie sich durch kräftigere Bindungen zur Oberfläche auszeichnet.
Zum quantitativen Vergleich gehen wir davon aus, daß beide Spezies (die Acetatstruktur wird wegen ihrer geringen Konzentration im Meßbereich vernachlässigt) eine CH_3-Gruppe besitzen, die relativ unbeeinflußt bleibt von Bindungen zur Oberfläche - vgl. Abschnitt IV 4.1 - , und die Intensität der CH_3-Bande deshalb proportional zur Anzahl beider Spezies ist. Andererseits lassen sich die adsorbierten Mengen den Adsorptionsisothermen entnehmen; es muß aber bedacht werden, daß Anzahl der Spezies mit CH_3-Gruppen und adsorbierte Menge, ausgedrückt durch deren Gewicht, nicht unbedingt in festem Verhältnis stehen. Die Äthylatstruktur ist gegenüber molekular adsorbiertem Alkohol um eine Protonenmasse leichter; bei gleicher spektroskopischer Bedeckung, d.h. Anzahl von CH_3-Gruppen, brauchen die gravimetrischen Bedeckungen deshalb nicht übereinzustimmen, falls sich der Anteil jeder Struktur ändert.
In den Abb. 25, 26 sind die gravimetrisch gemessenen Oberflächenkonzentrationen M in mg/g gegen die Fläche der CH_3-Bande bei 2970 cm^{-1} bzw. die Bandenfläche der gestörten Hydroxylgruppen aufgetragen (hier und in allen weiteren Ab-

bildungen, die spektroskopische Ergebnisse enthalten, sind die Bandenflächen direkt aufgetragen, ohne sie auf Massen- oder Oberflächeneinheit zu beziehen; die Reduzierung ergäbe lediglich eine Maßstabänderung, da die in den Abbildungen angegebenen Meßpunkte jeweils am gleichen Preßling gewonnen wurden - die Masse des Preßlings betrug in diesem Falle 125 mg).

Die Proportionalität zwischen der adsorbierten Menge und der Fläche der CH_3-Bande, Abb. 25, zeigt, daß die oben geschilderte Diskrepanz zwischen Adsorptions- und Spektroskopiedaten nicht auftritt. Wir glauben deshalb, daß die Äthylatbildung nicht analog der Veresterung von SiO_2-Oberflächen unter Wasserabspaltung vor sich geht (31), sondern ohne merkliche Desorption des abgespalteten Alkoholrestes durch dissoziative Adsorption, etwa nach Vorschlägen von Knözinger (4) verläuft. Eine dadurch mögliche unberücksichtigte Änderung der Hydroxylbelegung der Oberfläche stört den prinzipiellen Verlauf der entsprechenden Kurven wegen der Konstanz der Äthylatstruktur nicht.

Der Kurvenverlauf in Abb. 26 unterstützt nochmals die Folgerungen, die aus Abb. 24, Abschnitt IV 3.1.5 gezogen worden waren; insbesondere errechnet sich die Alkoholkonzentration, die zur Äthylatbildung führt, zu 12,5 mg/g oder $27 \cdot 10^{-7}$ Mol Äthanol$/m^2$ oder 1,8 Äthylatgruppen pro 100 $Å^2$, wenn kein Masseverlust durch Wasserdesorption auftritt. Dieser Wert stimmt gut überein mit der Belegung, die gravimetrisch bestimmt wurde - Abschnitt IV 2.5.1.

Über die Abb. 25 und 26 ist es weiterhin möglich, die Extinktionskoeffizienten der angegebenen Schwingungen zu berechnen - vgl. Abschnitt II 2.4 - . Bei einer Flächendichte des Preßlings von 15 mg/cm^2 erhält man für den Extinktionskoeffizienten der asymmetrischen CH_3-Valenzschwingung, ε_{2970}, 65 Mol^{-1} 1 cm^{-1}, für den Extinktionskoeffizienten der asymmetrischen CH_3-Deformationsschwingung, ε_{1385}, 19,5 Mol^{-1} 1 cm^{-1} und für die integrale Absorption aller CH-Valenzschwingungen (diese Werte sind in den Abbil-

dungen nicht angegeben, sind aber ebenfalls zu M proportional), A_{CH}, 7400 Mol^{-1} 1 cm^{-2}. Wie allgemein üblich, beruht die ε-Berechnung auf Logarithmen zur Basis 10.

Yoneda et al. (13) finden zwar ein temperaturabhängiges ε_{1385} für an Al_2O_3 adsorbiertes Äthanol, ihre Werte - 20 - 30 Mol^{-1} 1 cm^{-1} - stimmen aber relativ gut mit dem obigen Ergebnis überein. Die beiden anderen Werte können nicht direkt mit Literaturdaten vergleichen werden, da uns keine bekannt sind für das untersuchte System, jedoch ist ihre Größenordnung vernünftig, wie man etwa den Angaben von Little (12) entnehmen kann.

3.2 Tertiäres Butanol-Al_2O_3

Im Einklang mit früheren Messungen (7) wird t-Butanol nur über Wasserstoffbrücken an die Oberfläche gebunden - Abb.27.

Die im Deformationsschwingungsbereich auftretenden Banden bei 1470, 1365 und 1220 cm^{-1} entsprechen den intensiven Flüssigkeitsbanden bei 1470, 1368 und 1245 cm^{-1} (7).

Eine Bande bei 1080 cm^{-1}, die charakteristisch ist für die Butylatstruktur (7) taucht bei keiner Temperatur auf.

Carboxylatstrukturen wie beim Äthanol sind ebenfalls nicht zu erwarten (63) und können auch nicht nachgewiesen werden, da t-Butanol bei der Bildungstemperatur dieser Strukturen schon zerfällt.
Im Valenzschwingungsbereich finden wir im wesentlichen die kräftigen asymmetrischen und als Schulter die symmetrischen CH_3-Deformationsschwingungen bei 2970 bzw. 2870 cm^{-1} und die bereits ausführlich diskutierten Hinweise auf Wasserstoffbrückenstrukturen.
Wie beim Äthanol wird die breite Bande durch Überlagerung zweier Hauptbanden erklärt, deren Maxima bei 3550 - schwache H-Brücken - und 3200 cm^{-1} - starke H-Brücken - liegen. Die Bande der freien Hydroxylgruppen adsorbierten Alkohols bei 3605 (vgl. Abschnitt IV 3.4) wird wiederum nicht beobachtet,

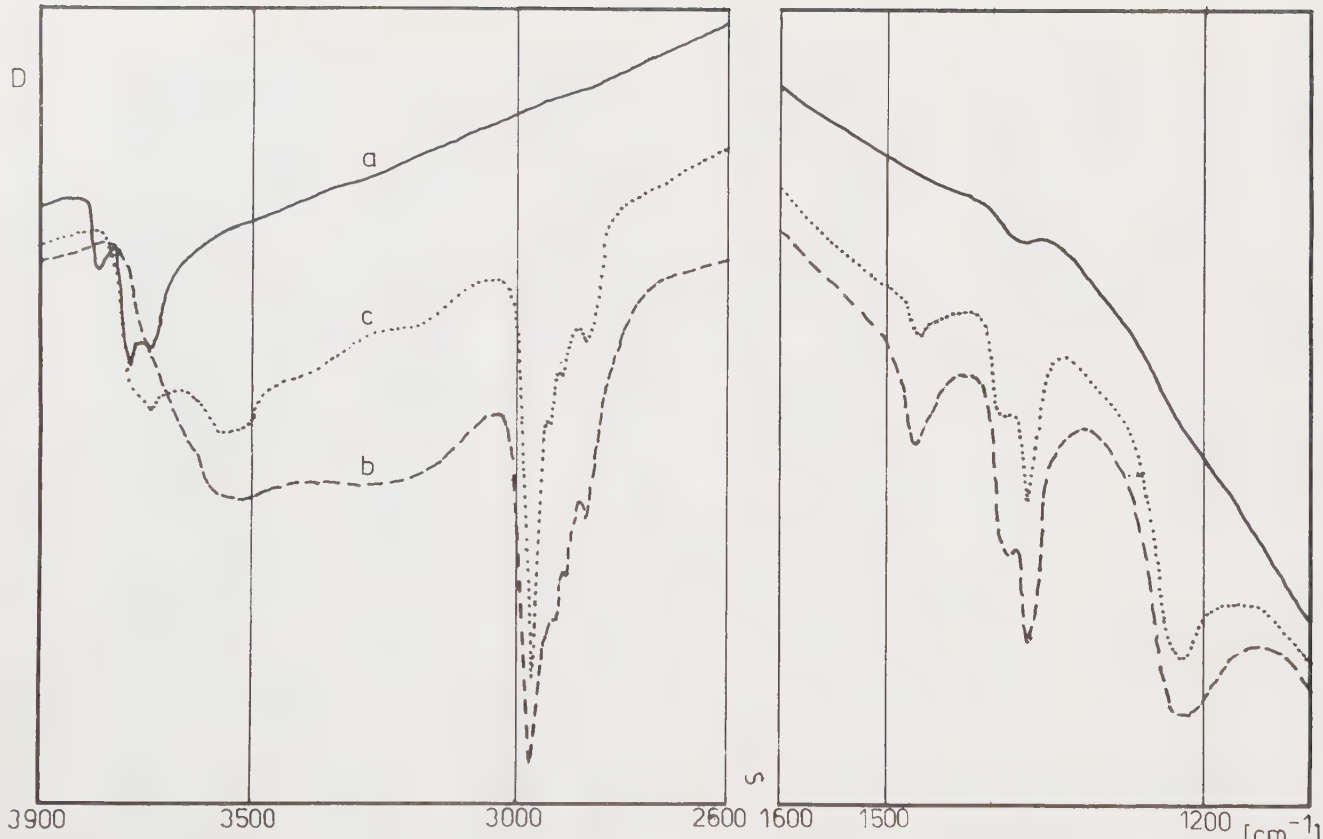


Abb. 27: Spektren von t-Butanol an Al_2O_3; a: vor Adsorption; b: Al_2O_3 unter 30 Torr t-Butanol, 68°C; c: Desorption bei 68°C

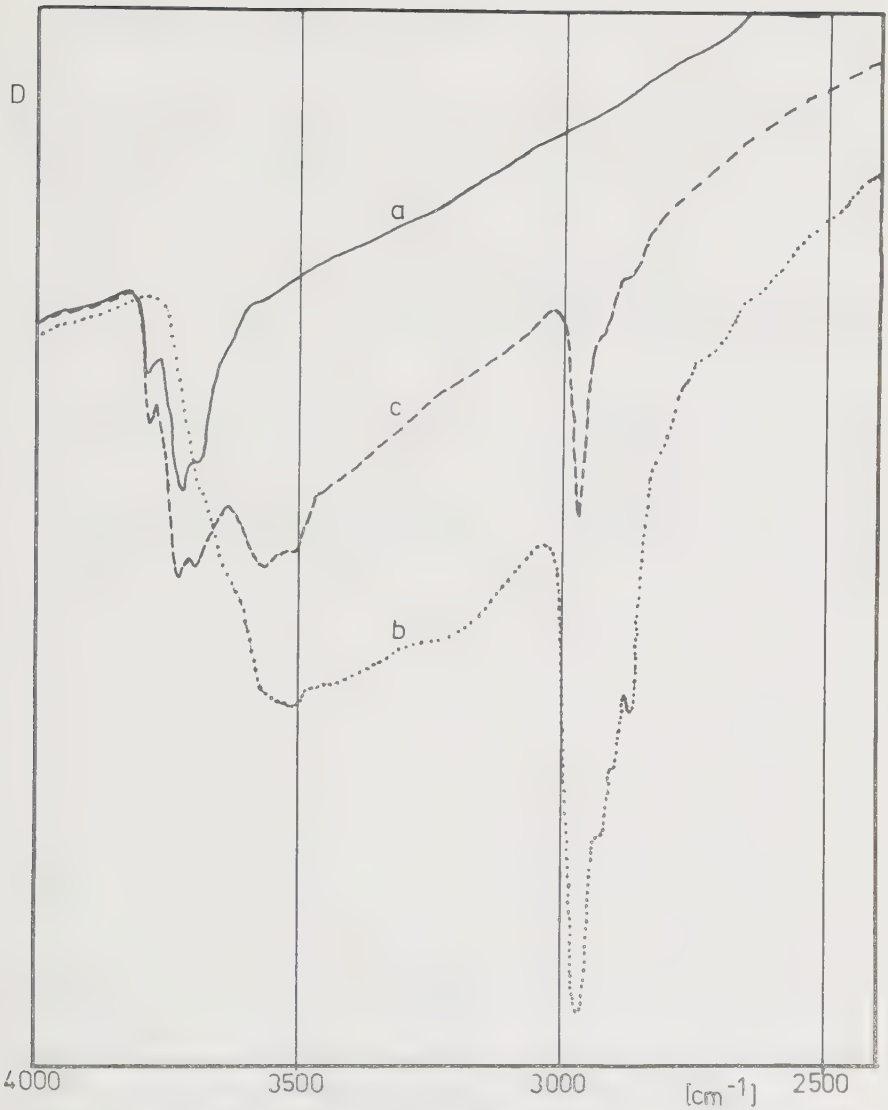


Abb. 28: Spektren von t-Butanol an Al_2O_3; a: vor Adsorption b: unter 85 Torr bei 89°C; c: nach Desorption bei 89°C

und auch Wasserstoffbrücken zwischen adsorbierten Molekeln, die zu einer Bande bei 3370 cm^{-1} führen, können das Maximum bei 3200 cm^{-1} nicht erklären.
Wir glauben deshalb, daß t-Butanol in ähnlicher Weise über Wasserstoffbrücken adsorbiert wird wie Äthanol. Nach Knözinger (4) kann das Fehlen einer Butylatstruktur durch deren geringe thermische Stabilität erklärt werden, die weit unter der von Äthylat liegt.

Abb. 28 gibt die Spektren wieder, die nach Adsorption und Desorption bei 90°C aufgenommen wurden; zum Vergleich ist das Spektrum der ursprünglichen Oberfläche eingetragen.

Aus der Abbildung geht hervor, daß Wasserstoffbrücken auftreten, obwohl die Banden der freien Hydroxylgruppen nicht abgenommen, eher zugenommen haben.
Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen, die bei tiefer Temperatur erhalten wurden - Abb. 27 - und beruht auf merklichem Butanolzerfall, bei dem Wasser entsteht, das teilweise readsorbiert wird.

3.2.1 Quantitative Auswertung und Vergleich mit der Adsorption

Wegen des Einsetzens der Reaktion im Meßbereich ist zu erwarten, daß einfache Korrelationen von Ergebnissen, die bei unterschiedlichen Temperaturen gewonnen sind, im Gegensatz zu Äthanol nicht bestehen; die quantitative Auswertung der Banden bestätigt dies.
Da überdies Angaben über das Ausmaß der Reaktion sowie der Störung des Systems durch die Reaktionsprodukte den vorliegenden Messungen nicht entnommen werden können, wird eine quantitative Interpretation der Spektren im Sinne von Abschnitt IV 3.1.5 unmöglich.
Bei dem Vergleich dieser Ergebnisse mit den Daten der Adsorptionsmessungen fällt auf, daß dort eine merkliche Reaktion nicht beobachtet werden konnte; dieser Unterschied sollte auf den verschiedenartigen Meßmethoden beruhen. Die Adsorption wurde im strömenden System gemessen, wo eventuell entstehende Reaktionsprodukte abgeführt werden, ihr Partialdruck über dem Katalysator deshalb entsprechend klein bleibt und sich der Partialdruck unzerfallenen Butanols durch die stetige Zuführung des Alkohols nicht ändert. Bei der Spektroskopie wurde dagegen in einem statischen System gearbeitet, in dem eine feste Menge Alkohol für etwa 1 Stunde mit der Oberfläche in Kontakt stand. Hier kann sich auch bei noch kleinen Umsätzen pro Zeiteinheit ein schon merklicher Partialdruck der Reaktionsprodukte bei gleichzeitiger Abnahme der Ausgangssubstanz aufbauen, was zu Modifikationen der Adsorptionsisothermen führen kann.
Trotz dieser Schwierigkeit der Interpretation bei höheren Adsorptionstemperaturen unterstreichen die Ergebnisse des vorangehenden Abschnitts wiederum die Vermutung, die bei den gravimetrischen Messungen zur Klärung der irreversibel adsorbierten Mengen herangezogen worden waren, nämlich, daß t-Butanol im Gegensatz zu Äthanol nur über Wasserstoffbrükken adsorbiert wird.

3.3 Äthanol-SiO_2

Ebenso wie Al_2O_3 bietet SiO_2 mehrere Möglichkeiten für die Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und den Äthanolmolekeln.

1. Der Alkohol kann über Wasserstoffbrücken gebunden werden; Borello et al. (14) halten für Methanol die Ausbildung von 2 oder 3 Wasserstoffbrücken pro Molekül für wahrscheinlich. Prinzipiell sind aber auch alle anderen Strukturen nach Abschnitt IV 3.1.4 denkbar.
2. Analog zur Alkoxidbildung an Al_2O_3 wird an SiO_2 eine Alkylierung der Oberfläche beobachtet. In der Literatur werden 2 Reaktionsmechanismen diskutiert. Sidorov (64) und McDonald (65) nehmen eine Veresterung der Oberflächenhydroxylgruppen gemäß der Reaktionsgleichung A an

A

a

Kiselev et al. (66) glauben, daß die Methylierung im wesentlichen durch das Aufbrechen reaktiver Siloxanbrücken nach Reaktion B geschieht.

B

b

In einer Reihe weiterer Arbeiten (14, 32, 67, 68) werden Hinweise auf den Ablauf beider Reaktionen gegeben. Danach findet bei Zimmertemperatur praktisch nur Reaktion B statt, sofern Siloxanbrücken auf der Oberfläche existieren (14), bei höheren Temperaturen setzt aber gleichzeitig eine merkliche Reaktion nach Schema A ein, die bei 100°C schon gut beobachtbar ist (32, 67, 68).
Bei Adsorption oberhalb Zimmertemperatur wird man deshalb immer mit beiden Möglichkeiten rechnen müssen, deren Ausmaße von der Oberflächenbeschaffenheit, d.h. Vorbehandlungstemperatur, und über Gleichgewicht bzw. Reaktionsgeschwindigkeit von Adsorptionstemperatur und -zeit abhängen.

Einige Spektren, die vom System Äthanol - SiO_2 aufgenommen wurden, sind in den Abb. 29 und 30 dargestellt. Bei diesen Messungen beschränken wir uns im wesentlichen auf den Spektralbereich der Valenzschwingungen, da eine quantitative Auswertung der Banden unterhalb 2000 cm^{-1} wegen der starken Eigenabsorption des SiO_2 (Abschnitt IV 1.1) und bei den geringen adsorbierten Mengen nur sehr ungenau sein konnte; überdies waren Banden unterhalb 1350 cm^{-1}, die bei Al_2O_3 zur Identifikation des Äthylats geführt hatten, überhaupt nicht mehr nachzuweisen. Es wurde jedoch sichergestellt, daß bei Temperatursteigerung keine neuen Banden im zugänglichen Spektralbereich unterhalb 2000 cm^{-1} auftraten.
Die grobe Zuordnung der Banden kann von den Ergebnissen am Al_2O_3 übertragen werden, d.h. oberhalb 3000 cm^{-1} befinden sich die freien und gestörten OH-Valenzschwingungen, zwischen 3000 und 2700 cm^{-1} die CH-Valenzschwingungen, und 2 Banden bei 1450 und 1380 cm^{-1} entsprechen den CH_3-Deformationsschwingungen.

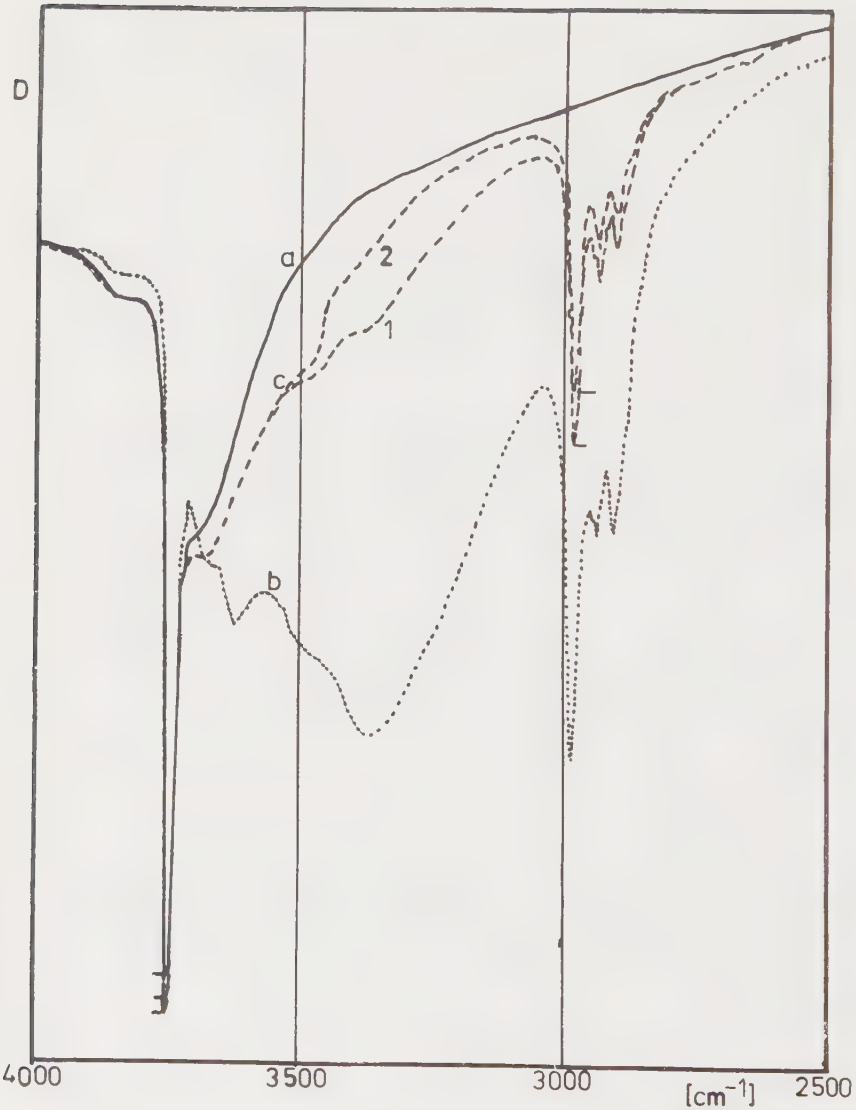


Abb. 29: Spektren von Äthanol an SiO_2; a: vor Adsorption; b: unter 25 Torr bei 49°C; c: nach Desorption bei 49°C, 1) Dampf ausgefroren 2) 45 min. evakuiert

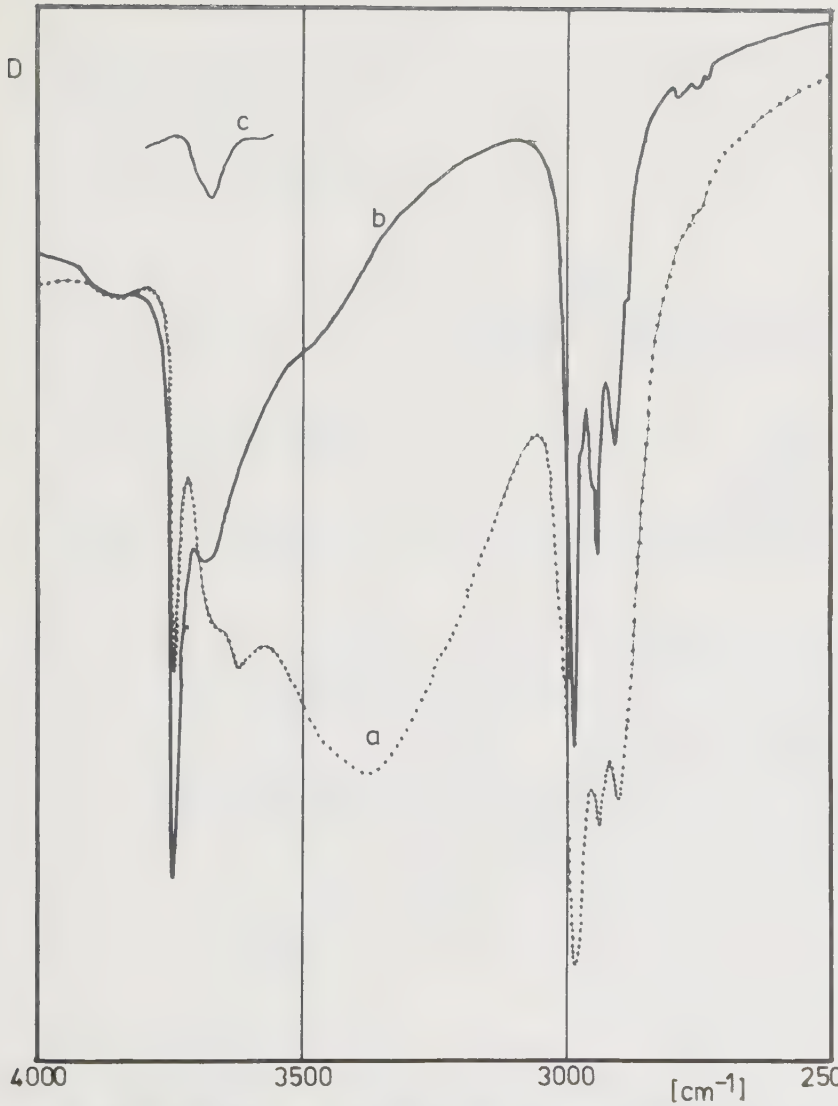


Abb. 30: Spektren von Äthanol an SiO_2; a: unter 180 Torr, 80°C; b: desorbiert bei 80°C; c: Bande der freien OH-Gruppen von gasförmigem Äthanol

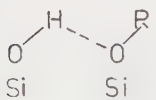
3.3.1 CH-Valenzschwingungen

Wie für Äthanol, das an Al_2O_3 adsorbiert ist, beobachtet man am SiO_2 drei ausgeprägte Maxima, die die CH-Valenzschwingungen repräsentieren. Die Frequenzen der drei Banden liegen bei 2985, 2940, 2905 cm^{-1} und Frequenzverschiebungen bei Variation von Temperatur oder Belegung sind nicht feststellbar.

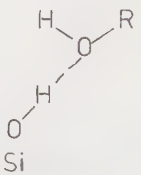
3.3.2 OH-Valenzschwingungen

Neben den bereits diskutierten Banden der freien und der inneren Hydroxylgruppen - Abschnitt IV 1.1 - treten nach der Alkoholadsorption Banden bei 3620 cm^{-1}, 3400 cm^{-1} und eine Schulter bei 3500 cm^{-1} auf; wiederum ist keine Verschiebung der Bandenlage bei Änderung der Adsorptionsbedingungen zu beobachten.
In den genannten Arbeiten zur Methanoladsorption (67, 68) an SiO_2 werden Banden, die etwa an gleicher Stelle liegen, folgenden Schwingungen zugeordnet:

Die Bande bei 3620 cm^{-1} freien Hydroxylgruppen molekular adsorbierten Alkohols,
die Bande bei 3400 cm^{-1} Oberflächenhydroxylgruppen, die nach Art der Struktur c eine Wasserstoffbrücke zu einer Alkoholmolekel ausbilden,
die Bande bei 3500 cm^{-1} einer Oberflächenhydroxylgruppe, die in Struktur b mit einem adsorbierten Alkoholrest wechselwirkt.



b



c

Erwartungsgemäß - Abschnitt IV 3.1.4 - ist die Frequenzverschiebung von $\Delta \nu = 350\ cm^{-1}$ für die Struktur c größer als für Struktur b, $\Delta \nu = 250\ cm^{-1}$; Struktur c erklärt außerdem die Bande bei $3620\ cm^{-1}$.
Diese Zuordnungen werden durch die vorliegenden Messungen zur Äthanoladsorption bestätigt.
Für die Identifikation der Bande bei $3620\ cm^{-1}$ mit Schwingungen freier Alkoholhydroxylgruppen sprechen die Nähe dieser Frequenz zu der entsprechenden Bande bei $3670\ cm^{-1}$ in gasförmigem Äthanol - Abb. 30 - und ihre Gestalt, die bei einer Interpretation durch gestörte OH-Schwingungen ungewöhnlich schlank wäre.
Eine Deutung wie im Falle des Al_2O_3, daß es sich um leicht gestörte Hydroxylgruppen der Oberfläche handelt, ist hier nicht möglich, da keine eindeutige Beziehung zwischen der Intensitätsabnahme der Bande der freien Oberflächenhydroxylgruppen und der Intensität der Bande bei $3620\ cm^{-1}$ besteht - vgl. Spektren a, b; Abb. 30 - .
Zur Unterscheidung der Banden bei 3400 und $3500\ cm^{-1}$ können wir das Desorptionsverhalten des Äthanols heranziehen. Die Spektren zeigen, daß das ausgeprägte Maximum bei $3400\ cm^{-1}$ zusammen mit der Bande bei $3620\ cm^{-1}$ bei jeder Desorptionstemperatur vollständig verschwindet, während eine Schulter bei $3500\ cm^{-1}$ immer erhalten bleibt.

Dieses Verhalten wird durch die genannte Zuordnung verständlich, denn es ist einsichtig, daß Alkoholdesorption nur von Struktur c erfolgen kann, während eine Abnahme der Bande bei $3500\ cm^{-1}$ - Struktur b - im Meßbereich höchstens durch Kondensation der OH-Gruppen möglich ist, diese aber auch erst ab etwa $200^{\circ}C$ - Abschnitt III 2.1 - mit merklicher Geschwindigkeit erfolgen kann.
Die Entstehung der Struktur b schreiben wir überwiegend der Oberflächenreaktion B zu. Prinzipiell ist zwar denkbar, daß nach Veresterung einer OH-Gruppe der Oberfläche der Alkoholrest mit einer vorhandenen benachbarten OH-Gruppe wechselwirkt; die Diskussion der freien Oberfläche nach dem Ausheiz-

prozeß bei 500°C hat jedoch ergeben, daß die Hydroxylbelegung weitgehend reduziert ist und speziell keine wechselwirkenden OH-Gruppen existieren. Es wäre deshalb unverständlich, wenn die Veresterung zu Wechselwirkungen mit benachbarten OH-Gruppen führt.

Die bisherige Diskussion ergibt somit Hinweise auf die Adsorptionsstrukturen c - molekulare Adsorption des Alkohols über eine Wasserstoffbrücke, worin in diesem Fall die Oberfläche als H-Brückendonator wirkt - und b - dissoziative Adsorption unter Aufbrechen einer Siloxanbrücke. Über die dritte Möglichkeit, der Veresterung, gibt die qualitative Betrachtung keine Aussagen.

3.3.3 Quantitative Auswertung

Die quantitative Auswertung der Spektren und der Vergleich dieser Resultate mit den gravimetrischen Messungen unterstützen im wesentlichen die Folgerungen des vorangehenden Abschnitts; sie zeigen außerdem, daß die Oberflächenreaktion A bei den untersuchten Gegebenheiten gleichfalls abläuft.

Im einzelnen sind die gewonnenen Ergebnisse in graphischen Darstellungen - Abb. 31 - 33 - gezeigt, in denen folgende Größen aufgetragen sind:

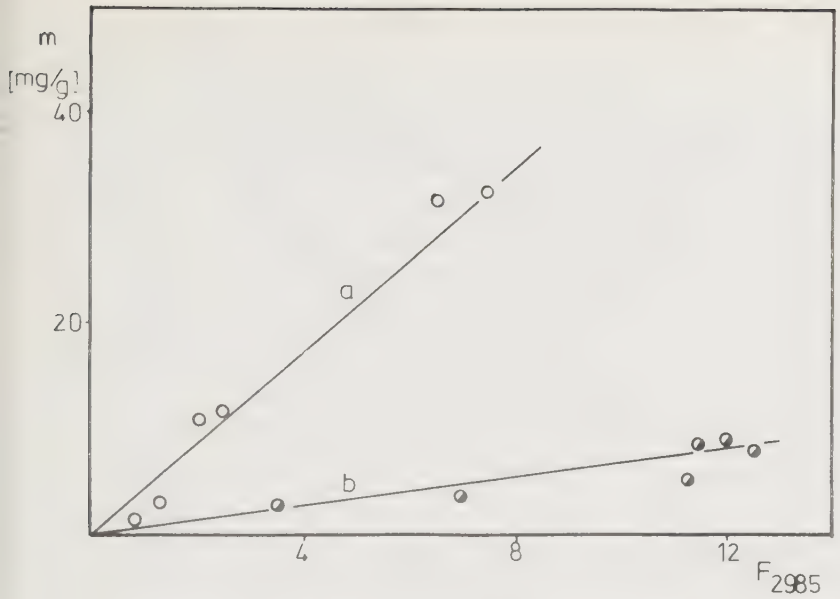


Abb. 31: Auftragung der adsorbierten Menge (gravimetrisch) gegen die Fläche der bezeichneten Bande
a: reversibel b: irreversibel

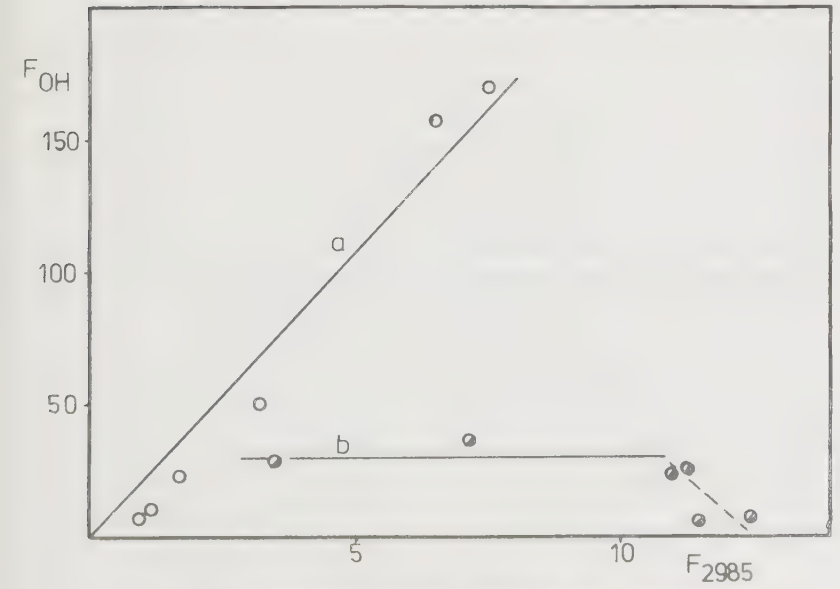


Abb. 32: Auftragung der Flächen der angegebenen Banden:
a: reversibel b: irreversibel

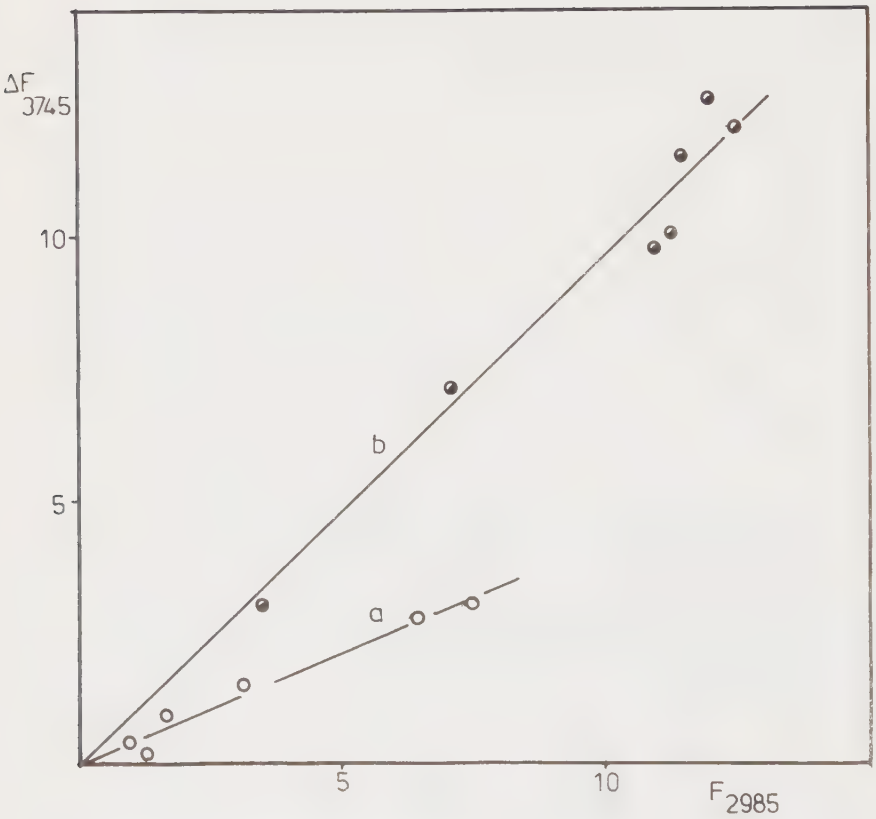


Abb. 33: Abnahme der Bandenfläche der freien OH-Gruppen als Funktion der Fläche der CH_3-Bande bei 2985 cm^{-1}; a: reversibel b: irreversibel

Abb. 31 : Gravimetrisch gemessene Oberflächenkonzentrationen in mg/g als Funktion der spektroskopisch bestimmten Anzahl der CH_3-Gruppen, ausgedrückt durch die Fläche der Bande bei 2985 cm^{-1} - F_{2985}; Kurve a zeigt die reversiblen Größen, also reversible adsorbierte Menge und reversible Bandenfläche, Kurve b die irreversiblen Größen.

Abb. 32 : Fläche der Banden, die von gestörten Hydroxylgruppen der Oberfläche herrühren (3500 und 3400 cm^{-1}) - F_{OH} - als Funktion der CH_3-Banden-Fläche F_{2985}.

Abb. 33 : Abnahme der Bandenfläche der freien Oberflächenhydroxylgruppen $-\Delta F_{3745}$ - als Funktion der CH_3-Banden-Fläche F_{2985}.

Auch in den letzten beiden Abbildungen ist zwischen reversiblen und irreversiblen Größen unterschieden, Kurven a bzw. b. Die Bandenfläche ist wiederum in willkürlichen Einheiten wE angegeben.
Abb. 32, wie auch die anderen Darstellungen, machen deutlich, daß wir reversibel und irreversibel adsorbierte Spezies verschiedenartigen Strukturen zuordnen müssen, denn im Gegensatz zu den Ergebnissen für das System Äthanol - Al_2O_3 besteht zwischen gravimetrisch gemessener Gesamtkonzentration und der spektroskopisch gefundenen Oberflächenkonzentration von CH_3-Gruppen keine Proportionalität. Proportionalität ergibt sich erst, wenn reversible und irreversible Anteile getrennt werden.
Anlaß zu irreversiblen Strukturen geben die beiden Oberflächenreaktionen A und B, in denen Äthoxygruppen gebildet werden, die thermisch sehr stabil sind - vgl. Abb. 6 b - und erst bei etwa 500°C von der Oberfläche entfernt werden können.

Als Möglichkeit für reversible Adsorption bleibt die Bindung des Alkohols über Wasserstoffbrücken. Wenn nur diese eine Struktur für den reversiblen Anteil verantwortlich ist, sollte in den Darstellungen Proportionalität zwischen den aufgetragenen Größen bestehen, denn Erhöhung der Anzahl der adsorbierten Moleküle erhöht die Masse der adsorbierten Phase in gleichem Maße - Abb. 31 - und pro adsorbierter Molekel wird mindestens eine freie Hydroxylgruppe der Oberfläche "verbraucht" - Abb. 33 - mindestens eine gestörte OH-Gruppe dafür gebildet - Abb. 32.
Der erwartete Verlauf wird in allen Fällen bestätigt; allerdings ist es aufgrund dieser Trendbetrachtungen nicht möglich zu entscheiden, ob eine oder mehrere Wasserstoffbrücken pro Molekül ausgebildet werden.
Die beiden irreversiblen Strukturen können dadurch unterschieden werden, daß Struktur b Anlaß gibt zu gestörten Wasserstoffbrücken, während bei der Oberflächenreaktion A freie Hydroxylgruppen verbraucht werden, ohne daß H-Brücken entstehen.
Nach Abb. 32 b bleibt die Anzahl der Wasserstoffbrücken in etwa konstant, obwohl die Anzahl irreversibler CH_3-Gruppen wächst; gemäß obiger Unterscheidung bedeutet dies, daß die Konzentration der Struktur b im Meßbereich konstant bleibt und die irreversible Konzentration durch Ablauf der Reaktion A zunimmt.
Tatsächlich konnten Borello et al. (14) zeigen, daß das Aufbrechen der Siloxanbindungen - Reaktion B - schon bei Zimmertemperatur quantitativ verläuft; eine Konzentrationsänderung dieser Struktur mit Temperatur- oder Belegungsänderung ist deshalb im untersuchten Bereich nicht zu erwarten. Die Abweichungen bei hohen irreversiblen Belegungen, d.h. hohen Temperaturen - vgl. Abb. 10 - können durch beginnende Kondensation oder Veresterung von Hydroxylgruppen, die an der Brückenbildung beteiligt sind, erklärt werden. Das Spektrum nach Äthylierung der Oberfläche bei 260°C - Abb. 6 b - steht im Einklang mit dieser Interpretation. Dort ist die Bande

bei 3500 cm^{-1} vollständig abgebaut.
Abb. 33 b unterstützt nochmals direkt, daß die Oberflächenkonzentration der Struktur a mit wachsender Belegung - oder auch wachsender Temperatur - proportional zunimmt.
In einigen Arbeiten (67, 68) wird darauf hingewiesen, daß bei der Veresterung entstehendes Wasser möglicherweise readsorbiert wird und zu der Bande bei 3500 cm^{-1}, die bei Wasseradsorption an SiO_2 gefunden wird, Anlaß gibt. Wegen des unterschiedlichen Verlaufs der Banden bei 3500 cm^{-1} und 3745 cm^{-1} mit fortschreitender irreversibler Bedeckung ist hier jedoch anzunehmen, daß beide Banden nicht in ursächlichem Zusammenhang stehen.

3.3.4 Vergleich mit gravimetrischen Messungen

Die bisherigen Ergebnisse der quantitativen Auswertung beruhten lediglich auf der Analyse beobachtbarer Trends; so wurde bei dem Vergleich mit gravimetrischen Messungen - Abb. 31 - beispielsweise nur festgestellt, daß gravimetrische und spektroskopische Konzentrationsbestimmungen proportional zueinander sind, sofern man zwischen reversiblen und irreversiblen Strukturen unterscheidet.
Die Steigungen von "reversibler Kurve" Abb. 31 a und "irreversibler Kurve" Abb. 31 b unterscheiden sich jedoch, d.h. gleichen gravimetrischen Bedeckungen sind unterschiedliche Bandenflächen zuzuordnen, je nachdem, ob die Adsorptionsstrukturen reversibel oder irreversibel sind, und zwar ist die Bandenfläche pro gravimetrischer Bedeckungseinheit für die irreversiblen Strukturen wesentlich größer. Dieser Sachverhalt kann zwei Ursachen haben:

1) Die Extinktionskoeffizienten der ausgewerteten CH_3-Schwingungen beider Adsorptionsstrukturen unterscheiden sich.

2) Die Belegungswerte, so wie sie den Adsorptionsisothermen entnommen wurden, können nicht ohne weiteres mit spektroskopischen Konzentrationsmessungen verglichen werden.

Zu 1) : In Abschnitt II 2.4.1 wurde bereits darauf hingewiesen, daß Änderungen des Extinktionskoeffizienten auftreten können. Eine Änderung wäre auch ' züglich der beiden hier diskutierten Adsorptionsstrukturen denkbar, da Störungen der ursprünglichen Bindungen im Alkoholrest R bei den irreversibel gebundenen Spezies sicher stärker sind als bei den über Wasserstoffbrücken gebundenen Molekeln. Wirken sich diese Störungen bis zur äußersten CH_3-Gruppe aus, werden die Extinktionskoeffizienten dieser Schwingungen modifiziert.
Um die oben geschilderte Diskrepanz der Bandenflächen aufzuheben, müßten sich die Extinktionskoeffizienten der asymmetrischen CH_3-Schwingungen von reversibler und irreversibler Struktur wie etwa 1 : 5 verhalten (s.u. Ursache 2).

Diese Änderungen erscheinen sehr groß, zumal hier keine Frequenzänderungen mit wachsender irreversibler Belegung beobachtet werden und sich die Frequenzen auch nur wenig von den CH_3-Frequenzen gasförmigen oder flüssigen Äthanols unterscheiden (56). Überdies finden Borello et al. (14), daß der Extinktionskoeffizient der symmetrischen CH_3-Schwingung von an SiO_2 adsorbiertem Methanol nicht von der Adsorptionsstruktur abhängt und sich auch nur um wenige Prozent von dem Wert unterscheidet, den man in flüssiger Phase findet.
Wir glauben deshalb nicht, daß die unterschiedlichen Steigungen in Abb. 31 auf Änderungen des Extinktionskoeffizienten ε_{2985} beruhen.

Zu 2) : Wenn ε_{2985} konstant bleibt, ist die angegebene Bandenfläche direkt proportional zur Zahl der CH_3-Gruppen an der Oberfläche, unabhängig von der Art der Adsorption. Abb. 31 ergibt in diesem Fall, daß bei gleicher Anzahl von CH_3-Gruppen die irreversible Form zu wesentlich kleinerer gravimetrischer Bedeckung führt als die reversible. Im Hinblick auf die Diskussion in Abschnitt IV 3.1.6 wird dieser Trend verständlich, wenn die irreversiblen Strukturen zum großen Teil aus der Oberflächenreaktion A hervorgehen, bei der Wasser freigesetzt wird - dies ist ein nochmaliger Hinweis auf die Reaktion.

Unter der Annahme, daß alle reversiblen Spezies molekular adsorbiert sind und alle irreversiblen aus Reaktion A hervorgehen, erwartet man bei gleicher Anzahl jeder Sorte ein Massenverhältnis von 46/28 für reversible zu irreversiblen Spezies. Dieses Verhältnis wird in Abb. 31 weit überschritten, es liegt bei etwa 6 : 1 (das oben genannte Verhältnis der Extinktionskoeffizienten ergibt sich bei Berücksichtigung des oben abgeschätzten Masseverlustes).

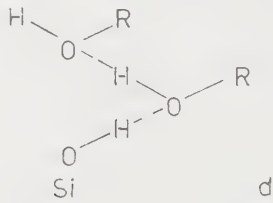
Dieses Ergebnis kann nur dadurch erklärt werden, daß die Oberflächenreaktion bei den spektroskopischen Messungen weiter fortgeschritten ist als bei den Adsorptionsmessungen, obwohl durch die beschriebene Meßtechnik versucht worden war, beide Messungen in möglichst vergleichbarer Weise durchzuführen.

Das kleinere Ausmaß der Oberflächenreaktionen bei den Messungen im strömenden System erklärt jetzt auch, warum im Gegensatz zu den statischen Messungen von Borello et al. - Abschnitt II 3.3 - von uns am SiO_2 keine Zweitisothermen gefunden wurden.

Obwohl der Vergleich mit den gravimetrischen Messungen aus den genannten Gründen keine weiteren Schlüsse erlaubt, können Daten, die nur aus spektroskopischen Messungen erhalten wurden, weiterhin verglichen werden.
Aus Abb. 33 b entnimmt man, daß bei gleichen Konzentrationen von reversibel und irreversibel adsorbierten Formen - gleiches ε_{2985} vorausgesetzt - die irreversiblen Strukturen etwa doppelt soviel Hydroxylgruppen stören wie die reversiblen. Dieses Ergebnis ist zunächst überraschend, da nach der bisherigen Vorstellung jede molekular adsorbierte Form zwar mindestens eine Wasserstoffbrücke zu einer freien OH-Gruppe der Oberfläche ausbildet, von den irreversiblen Strukturen a, b jedoch nur a zu einem "Verbrauch" von freien Hydroxylgruppen führt.

Mögliche Erklärungen für diesen Effekt wären:

1) Reversibel adsorbierter Alkohol wird nicht nur direkt an die Oberfläche, sondern auch an bereits adsorbierte Molekeln über Wasserstoffbrücken gebunden, etwa wie die Struktur d zeigt.

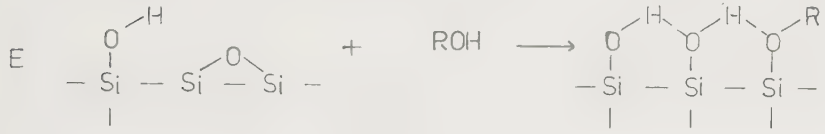


d

Die Energien der beiden Wasserstoffbrücken sollten sich kaum unterscheiden, worauf auch die Frequenz der O-H---O-Bande in flüssigem Äthanol hinweist; dort liegt sie bei 3370 cm^{-1} (7), hier wird 3400 cm^{-1} gefunden. Kernresonanzuntersuchungen von Hall et al. (27) zeigen ebenfalls, daß der Wasserstoff der Hydroxylgruppen an der SiO_2-Oberfläche dem Wasserstoff in der Alkoholhydroxylgruppe chemisch ähn-

lich ist. Somit erscheint die Struktur d nahezu ebenso wahrscheinlich wie die Adsorption von 2 Alkoholmolekeln an 2 getrennten Hydroxylgruppen der Oberfläche und könnte auch schon unterhalb der Monobelegung auftreten.

2) Die Oberflächenreaktion B führt nicht nur zur Bildung von einer, sondern von 2 Wasserstoffbrücken nach Art der Darstellung E



Die aufgenommenen Spektren sowie deren Auswertung sind mit beiden Möglichkeiten verträglich und erlauben keine Entscheidung. Dagegen wird eine Erklärung des besprochenen Sachverhalts in Abb. 33 sehr schwer, wenn wir annehmen, daß die Extinktionskoeffizienten der CH_3-Gruppen von reversiblen und irreversiblen Strukturen im Verhältnis 1 : 5 stehen. Dann müßten nämlich bei der Bildung einer reversiblen Struktur etwa 10 mal soviel freie Hydroxylgruppen verschwinden wie bei der Bildung einer reversiblen Struktur.

3.4 Tertiäres Butanol - SiO_2

Die Spektren adsorbierten t-Butanols - Abb. 34, 35 - zeigen neben der ausgeprägten Bande der CH_3-Valenzschwingungen bei 2985 cm^{-1} und den zugehörigen Deformationsschwingungen bei 1470 und 1370 cm^{-1} eine kleine Bande bei 3605 cm^{-1}, die wiederum freien Hydroxylgruppen des Alkohols zugeordnet wird, und eine starke symmetrische Bande bei 3330 cm^{-1}.

Der Kontakt von t-Butanol mit der SiO_2-Oberfläche während 12 Stunden bei 260°C, der bei Äthanol eine nahezu vollständige Alkylierung der Oberfläche ergeben hatte, führt zum Zerfall des Alkohols, Abb. 36.

Kein Bandenmaximum verschiebt sich bei Belegungs- oder Temperaturänderungen, insbesondere gibt auch die Bande der gestörten Hydroxylgruppen bei 3330 cm^{-1} bei schrittweiser Desorption keine Hinweise auf eine Unterstruktur.
Die Ergebnisse der quantitativen Auswertung sind in den Abb. 37 -41 zusammengestellt. In allen Fällen wurde die gravimetrisch gemessene adsorbierte Gesamtmenge M (sie ist praktisch identisch mit der reversibel adsorbierten Menge, Abschnitt IV 2.5) gegen die Fläche (willkürliche Einheiten) einer spektroskopisch gemessenen Bande, in Abb. 36 die Abnahme der Fläche der Bande bei 3745 cm^{-1} gegen M, aufgetragen.
Die Kurven zeigen, daß gravimetrische und spektroskopische Ergebnisse für dieses System konsistent sind. Wir führen dies auf die Tatsache zurück, daß hier offenbar keine Oberflächenreaktionen möglich sind, die bei der Adsorption von Äthanol zu den diskutierten Schwierigkeiten geführt hatten.

Da die Intensitäten aller Banden zu M proportional sind, sind sie auch untereinander proportional. Dies unterstützt weiterhin die Vermutung, daß t-Butanol nur über Wasserstoffbrücken adsorbiert wird, denn bei Annahme von Oberflächenreaktionen, die in Abschnitt IV 3.3 diskutiert wurden, sollte keine Proportionalität zwischen der Bande der freien Hydroxyl-

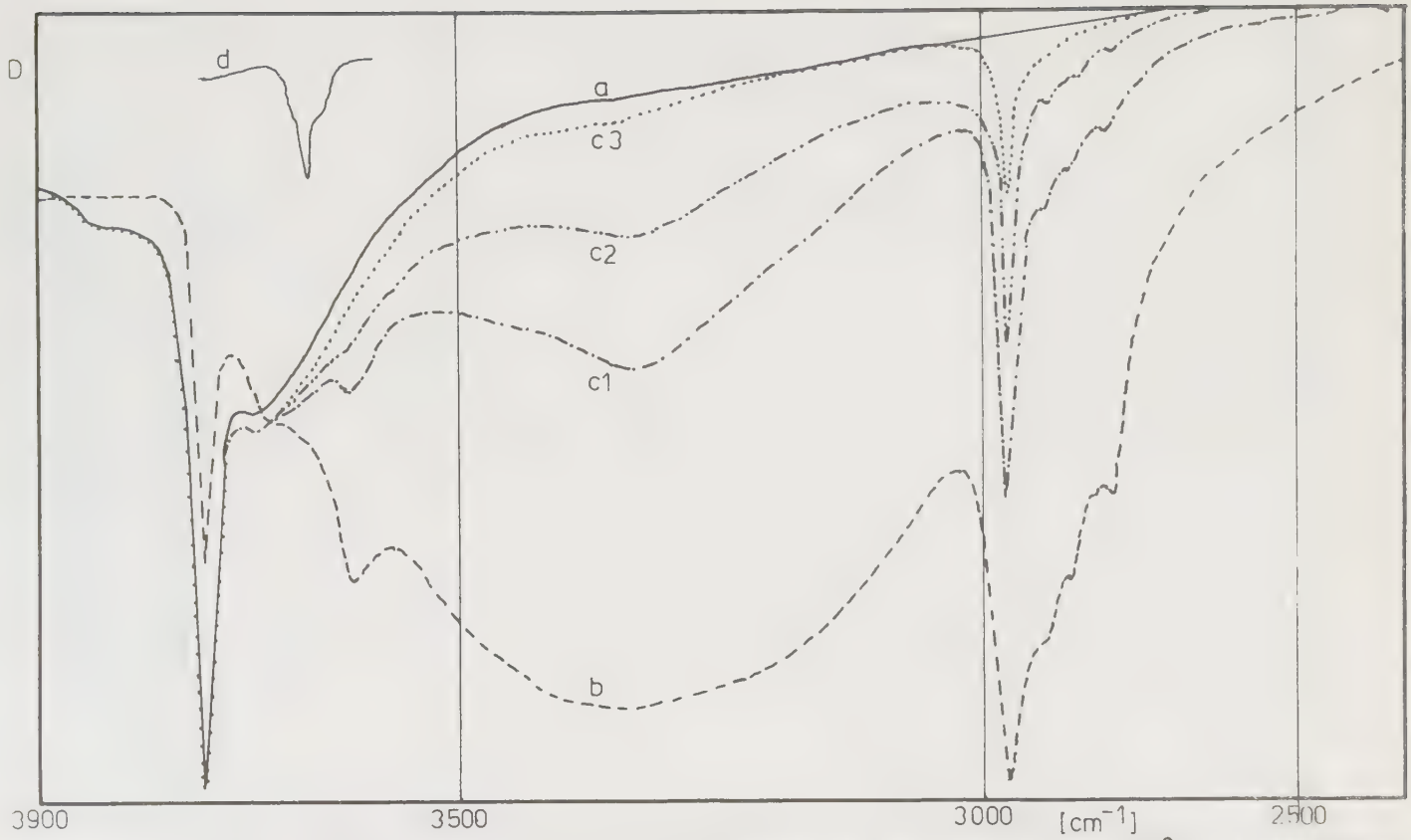


Abb. 34: Spektren von t-Butanol an SiO_2; a: vor Adsorption; b: unter 30 Torr, 55°C; c: Desorption bei 55°C 1) Dampf ausgefroren 2) 2 sec evakuiert 3) 1,5 h evakuiert
d: Bande der freien OH-Gruppen des Alkohols

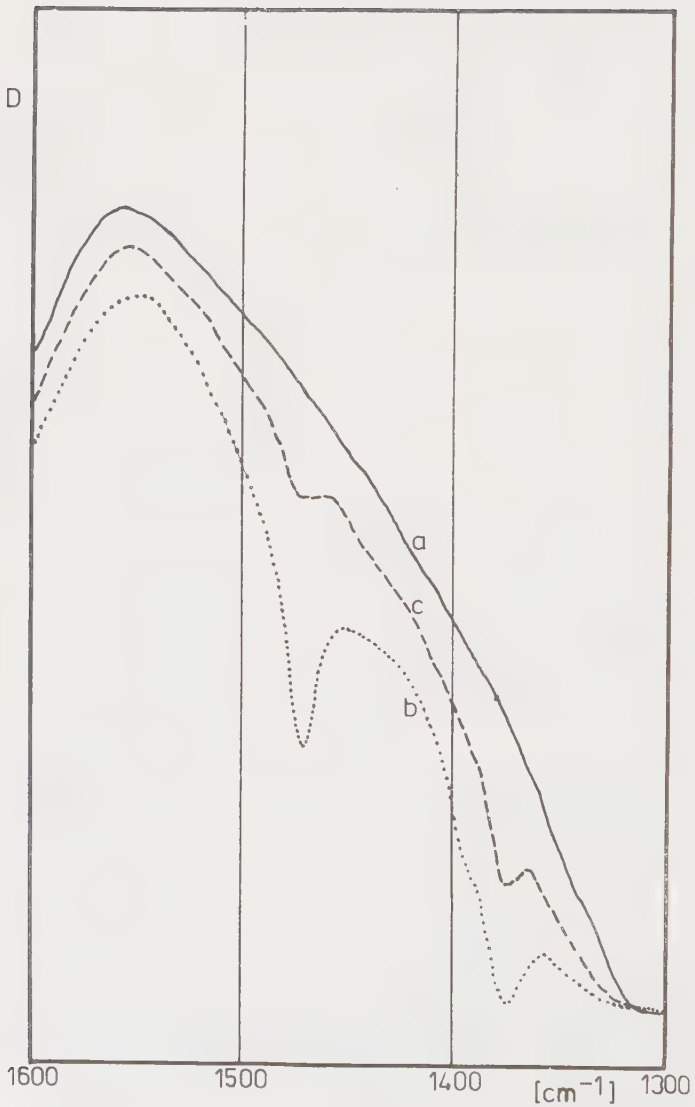
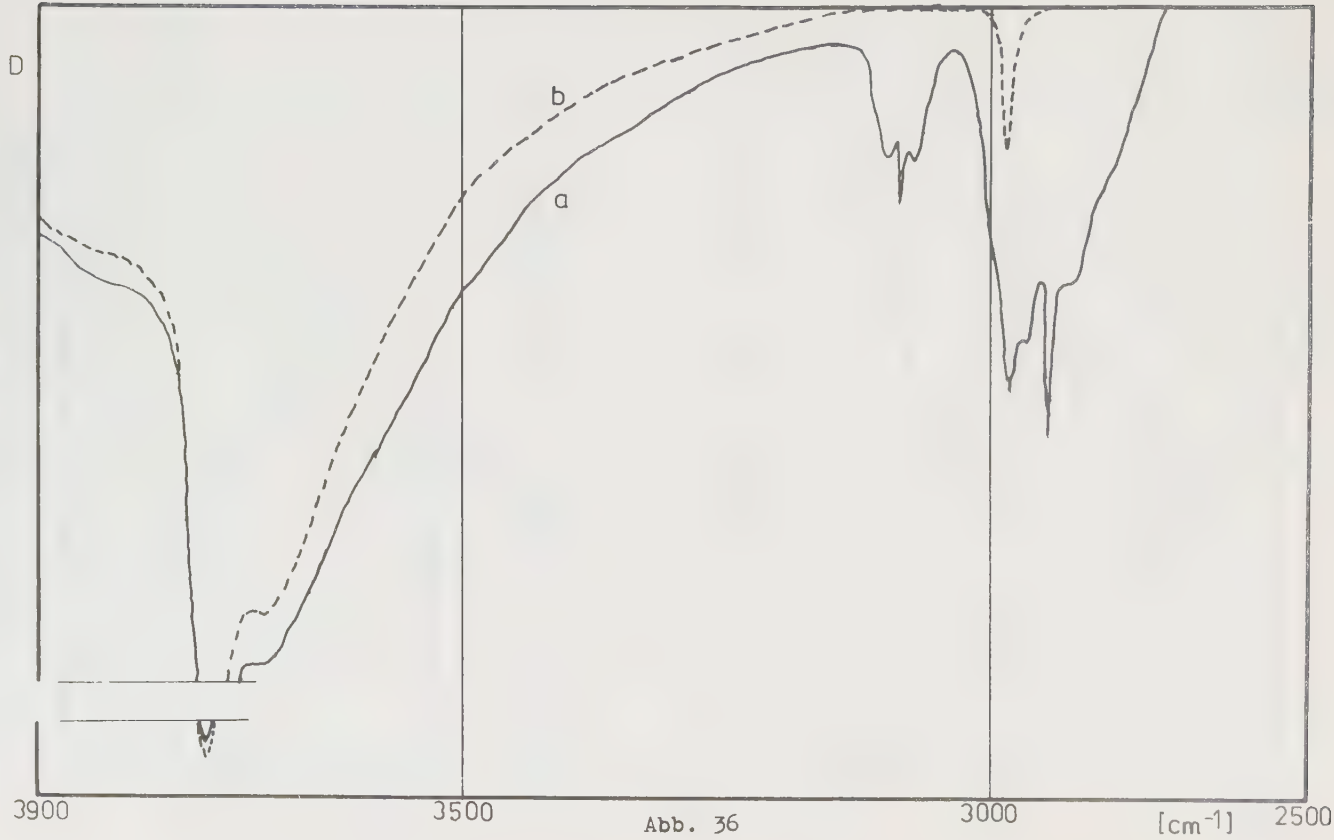


Abb. 35: Spektren von t-Butanol an SiO_2
a: vor Adsorption; b: unter 30 Torr bei 55°C;
c: nach Desorption bei 55°C

Abb. 36: Reaktion von 1-Butanol an SiO_2, 12 h bei 260°C
a: SiO_2 mit Reaktionsprodukten
b: nach Evakuierung bei 260°C



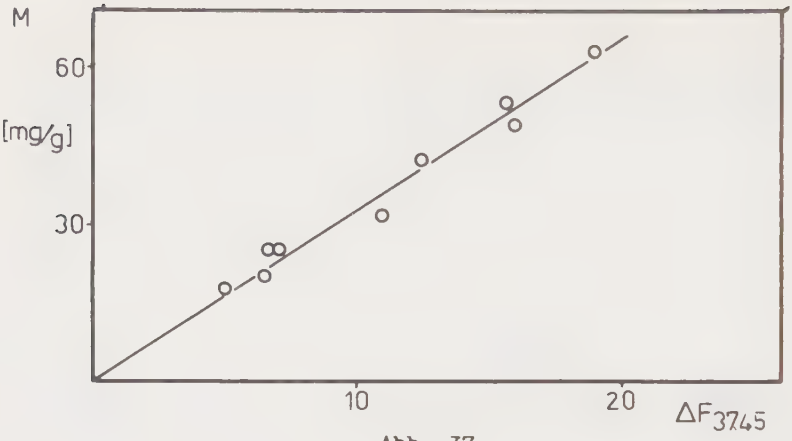


Abb. 37

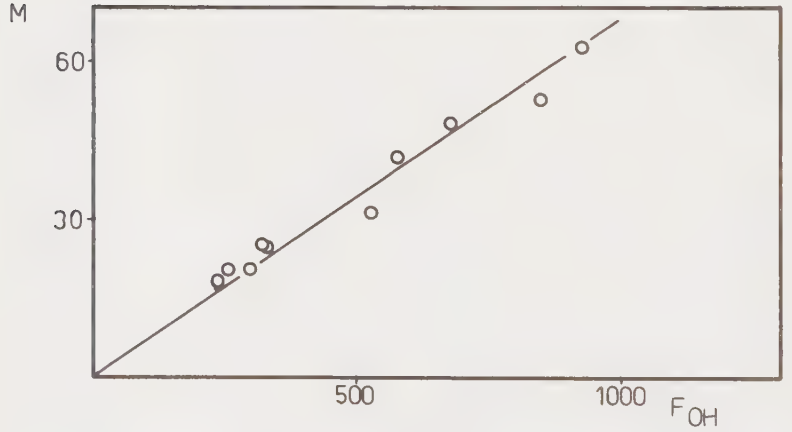


Abb. 38

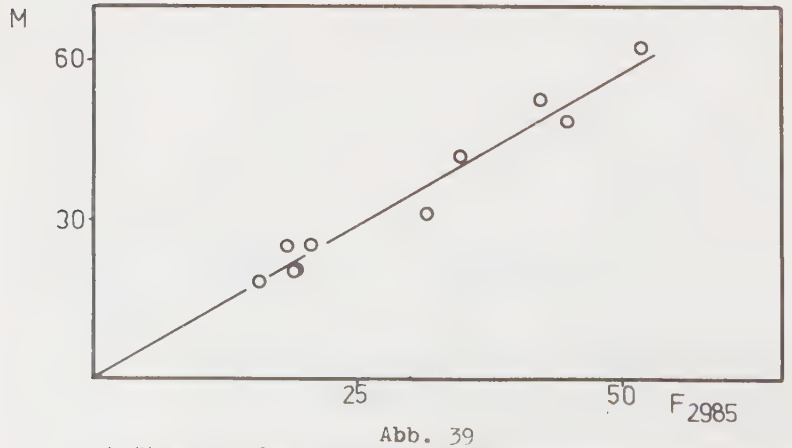


Abb. 39

Auftragung der adsorbierten Menge gegen die Flächen der bezeichneten Banden

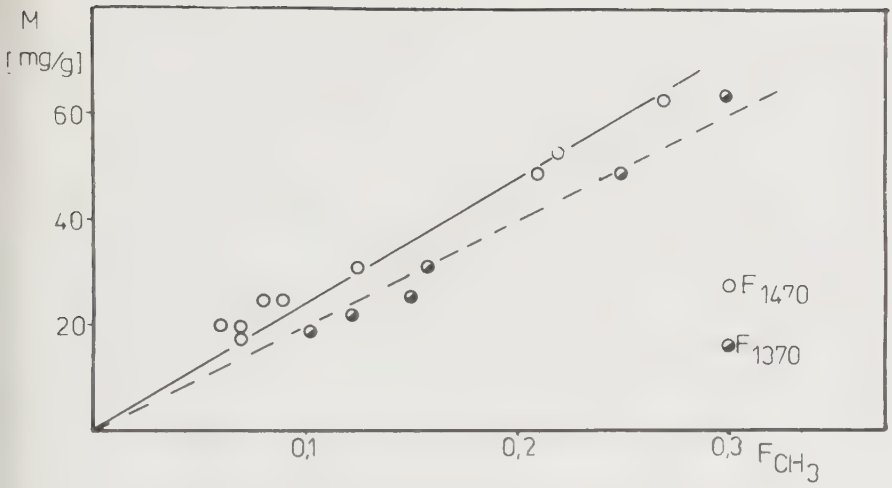


Abb. 40: Auftragung der adsorbierten Menge gegen die Flächen der CH_3-Banden bei 1370 und 1470 cm^{-1}

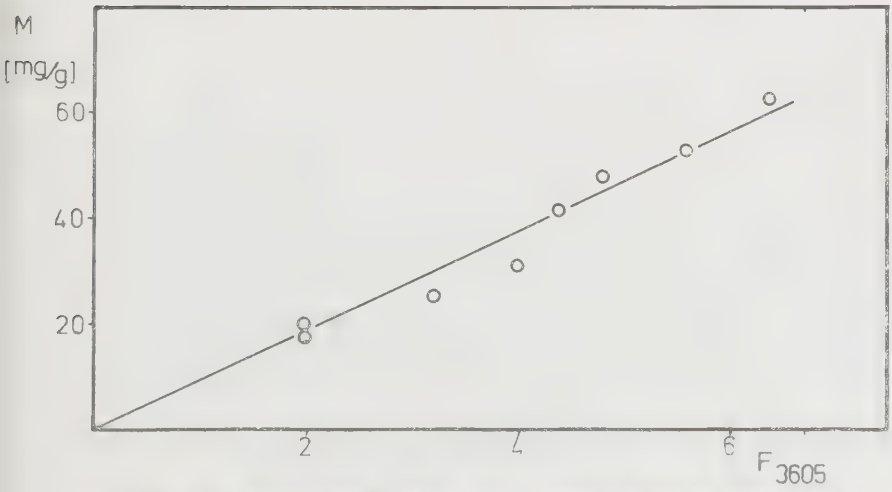


Abb. 41: Auftragung der adsorbierten Menge gegen die Flächen der Bande freier Alkoholhydroxylgruppen von t-Butanol

gruppen des Alkohols und einer für die Reaktion charakteristischen Bande bestehen.
Dieses Ergebnis stimmt im wesentlichen mit den Messungen von Davydov et al. (69) überein; allerdings kann auch hier anhand der bisher vorliegenden Ergebnisse nicht eindeutig entschieden werden, ob eine oder mehrere Wasserstoffbrücken zur Oberfläche ausgebildet werden, und wie beim Äthanol sind auch Brücken zwischen zwei Alkoholmolekeln grundsätzlich denkbar.

Bei einem Flächengewicht des Preßlings von 17 mg/cm^2 errechnen wir folgende Extinktionskoeffizienten:

ε_{2985} : 148 l Mol^{-1}cm^{-1} oder ε'_{2985} : 49,4 l Mol^{-1}cm^{-1} pro CH_3-Gruppe

ε_{1370} : 19 l Mol^{-1}cm^{-1} oder ε'_{1370} : 6,5 l Mol^{-1}cm^{-1} pro CH_3-Gruppe

A_{2985} : 3700 l Mol^{-1}cm^{-1} (in dem Wert wurde nur die asymmetrische Schwingung berücksichtigt)

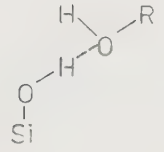
ε_{3605} : 11,1 l Mol^{-1}cm^{-1}

ε_{3745} : 100 l Mol^{-1}cm^{-1}

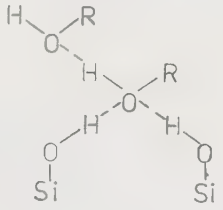
Überprüfung der Extinktionskoeffizienten für die CH_3-Schwingungen anhand von Literaturdaten war wiederum nicht möglich, da solche nicht bekannt sind. Im Vergleich zu den Werten, die wir früher für Äthanol berechnet hatten, liegen die Extinktionskoeffizienten hier tiefer; Folgerungen können daraus nicht gezogen werden, da die Alkohole besonders bei unterschiedlicher Adsorptionsstruktur nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden können. Immerhin ergibt die Auswertung der entsprechenden Banden von gasförmigen Alkoholen, daß die Extinktionskoeffizienten für Äthanol dort ebenfalls größer sind als für t-Butanol.
Der Berechnung des Extinktionskoeffizienten der freien Oberflächenhydroxylgruppen, ε_{3745}, lag die Annahme zugrunde,

daß die Oberfläche von SiO_2 nach Anheizen bei 500°C mit 3 OH-Gruppen pro 100 $Å^2$ belegt ist, ein Wert, der eher zu hoch als zu niedrig angesetzt sein sollte - Borello et al.(14) geben 2,3 OH/100 $Å^2$ an. Trotzdem ist das hier gefundene ε_{3745} etwa dreimal so hoch wie der in (14) bestimmte Wert; eine Erklärung für diese Diskrepanz können wir nicht geben.

Aus der Steigung in Abb. 36 ergibt sich mit dem berechneten ε_{3745}, daß pro adsorbierter Molekel eine freie Hydroxylgruppe der Oberfläche verschwindet, was auf Strukturen der Form α oder ß schließen läßt.



α



β

Für die freien Hydroxylgruppen flüssigen Methanols finden Borello et al. (70) einen Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = (70 \pm 5)$ 1 $Mol^{-1} cm^{-1}$. Es wäre denkbar, daß auch der Extinktionskoeffizient der freien OH-Gruppen von adsorbiertem Butanol in dieser Größenordnung liegt.
Der Unterschied zu dem oben angegebenen Wert käme dann dadurch zustande, daß ein Teil der adsorbierten Moleküle auch aktive Wasserstoffbrücken zur Oberfläche oder anderen Molekülen ausbildet, so daß die Konzentration freier Hydroxylgruppen unter der Konzentration adsorbierten Alkohols liegt. In diesem Fall sollte Struktur ß die bevorzugt auftretende sein.

Gegen dieses Bild sprechen die unten angeführten Beobachtungen.

1) Die adsorbierten Mengen liegen zumindest zum größten Teil unterhalb der Monobelegung.

2) Es befinden sich maximal 3 OH-Gruppen pro 100 $Å^2$ auf der Oberfläche - vgl. Abschnitt III 2.1 .

3) Die Bandenfläche der Alkoholhydroxylgruppen ist direkt proportional zur gravimetrisch bestimmten adsorbierten Menge M, Abb. 41 , was nur möglich ist, wenn sich die Adsorptionsstruktur im untersuchten Temperatur- und Konzentrationsbereich nicht ändert bzw. ein festes Verhältnis zwischen mehreren Formen (z.B. monomer, dimer) besteht.

Bei Belegungsänderungen um den Faktor 3 und Temperaturänderungen von 100°C ist ein Verhalten nach Punkt 3) unter Berücksichtigung von 1) und 2) sehr unwahrscheinlich; wir glauben deshalb, daß die Adsorptionsstrukturen der Form α für das System t-Butanol - SiO_2 überwiegen.
Dann müssen wir aber schließen, daß im Gegensatz zur obigen Annahme der Extinktionskoeffizient ε_{3605} kleiner ist als der Extinktionskoeffizient der freien Hydroxylgruppen von flüssigem Methanol.
Möglicherweise muß schon mit unterschiedlichen Koeffizienten für die beiden Alkohole gerechnet werden, es erscheint aber denkbar, daß zusätzliche Änderungen beim Übergang von flüssiger in die adsorbierte Phase auftreten. Hinweise darauf können wir den Frequenzänderungen entnehmen; die Frequenz von flüssigem Methanol liegt bei 3640 cm^{-1}, von adsorbiertem Methanol bei 3625 cm^{-1} (70), für t-Butanol erhalten wir in der Gasphase 3640 cm^{-1}, im adsorbierten Zustand 3605 cm^{-1}.

Diese Änderungen im Sinne einer Schwächung der OH-Bindung im Alkohol sind durchaus verständlich, wenn man berücksichtigt, daß der Sauerstoff an einer Wasserstoffbrücke zur Oberfläche beteiligt ist und seine Elektronenkonfiguration dadurch gestört wird. Das Dipolmoment der OH-Gruppe sollte

wegen des Abzugs negativer Ladung vom Sauerstoff zur Wasserstoffbrücke verringert werden, was sich in einer Abnahme des Extinktionskoeffizienten äußern könnte.

3.5 Äthanol - Aluminiumsilikat MOX 170

Die Spektren, die sich bei Äthanoladsorption an MOX 170 ergeben, sind völlig identisch mit vergleichbaren Spektren des Systems Äthanol - SiO_2.
Auch bei Steigerung der Adsorptionstemperatur bis 300°C ergaben sich im zugänglichen Spektralbereich (4000 - 1350 cm^{-1}) keine Hinweise auf Oberflächenspezies, die das Aluminiumsilikat von Siliciumoxid unterscheiden. Oberflächenstrukturen, die an Al_2O_3 entstehen, treten daher nicht auf oder sind nicht nachweisbar.

3.6 Messungen an deuterierten Oberflächen und mit deuterierten Substanzen

Durch Aufnahme der Spektren von adsorbiertem Alkohol an deuterierten Oberflächen sowie von Alkoholen, in denen die Hydroxylgruppe deuteriert war, an hydroxylierten Oberflächen war beabsichtigt, weitere Hinweise auf den Adsorptionsmechanismus zu gewinnen; insbesondere sollten sich Aussagen über den Protonendonatorcharakter des Alkohols an beiden Oxiden und genauere Aussagen über den Gang der Oberflächenreaktionen ergeben.
Leider stellte sich heraus, daß der H-D-Austausch zwischen Alkohol und Oberfläche zu schnell - Größenordnung der Adsorptionsgeschwindigkeit oder schneller - war, um mit den angewandten Meßmethoden genau verfolgt werden zu können.
In den Spektren, ein Beispiel ist in Abb. 42 gezeigt, wird deshalb schon nach kürzester Zeit eine Mischung von allen denkbaren Strukturen beobachtet.
Das Untergrundspektrum a wurde schon in Abschnitt IV 1.1 diskutiert und zeigt insbesondere die nahezu vollständige

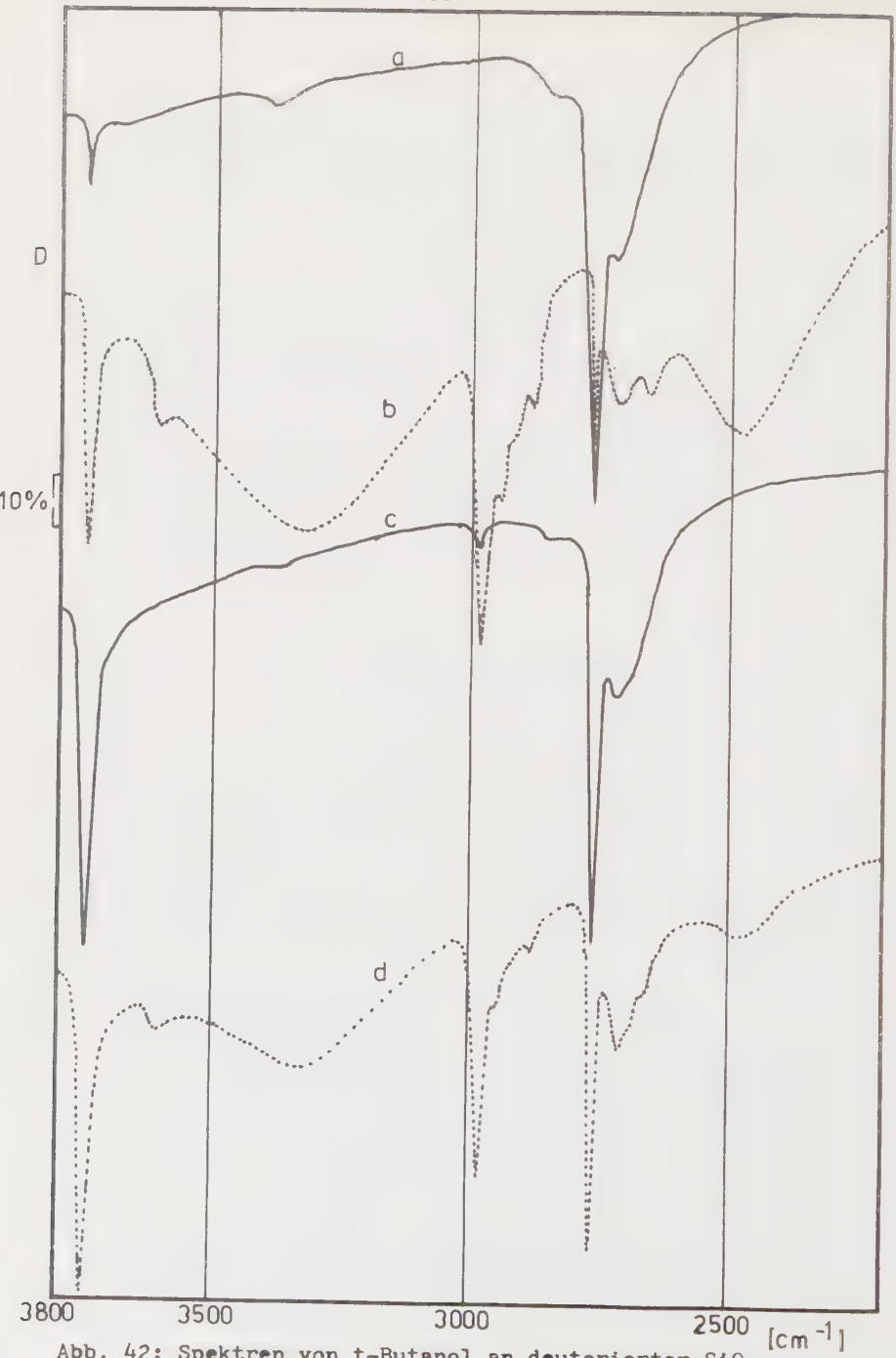


Abb. 42: Spektren von t-Butanol an deuterierter SiO_2-Oberfläche; a: vor Adsorption; b: 2 1 min. Dampf eingelassen, 55°C; c: nach Desorption bei 55°C; d: erneuter Einlaß von Dampf

Deuterierung der Oberfläche. Nach kurzem Kontakt mit t-Butanol, Spektrum b, erscheinen bereits freie Oberflächenhydroxylgruppen sowie die freien OD-Gruppen von deuteriertem Butanol (Bande bei 2655 cm^{-1}), was auf schnellen H-D-Austausch in den Hydroxylgruppen hinweist. Bei nochmaligem Einlaß von Butanol, Spektrum d, verläuft dieser Austausch schon wesentlich langsamer, wie sich jetzt aus dem Intensitätsvergleich der alkoholischen OH-Gruppen mit den alkoholischen OD-Gruppen ergibt.

4. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die IR-spektroskopischen Messungen und indirekt auch die gravimetrischen Adsorptionsmessungen zeigen, daß Äthanol an beiden Oxiden über Wasserstoffbrücken gebunden wird und Reaktionen mit Oberflächengruppen eingehen kann. t-Butanol wird dagegen nur über Wasserstoffbrücken adsorbiert; die Umsetzung von Oberflächengruppen mit t-Butanol führt entweder zu instabilen Strukturen oder ist aus sterischen Gründen stark gehindert.
Hinsichtlich der Wasserstoffbrückenbindungen können wir keine Unterschiede zwischen den Alkoholen nachweisen, wohl aber verhalten sich die Oxidoberflächen verschieden. An Al_2O_3 beobachten wir die Ausbildung von Wasserstoffbrücken, in denen der Alkohol als Wasserstoffbrückendonator wirkt, während an SiO_2 keine Hinweise auf solche Strukturen existieren.
Dieses Verhalten ist verständlich, da die Oberfläche von Al_2O_3 noch relativ polar ist und mit den O^{2-}-Ionen basische Zentren besitzt, die wir als Akzeptoren der Alkoholprotonen annehmen. Auf einen weniger polaren Charakter der SiO_2-Oberfläche weist bereits der größere kovalente Bindungsanteil in SiO_2 hin (der Ionencharakter des SiO_2 beträgt 50 % gegenüber 63 % bei Al_2O_3).
Die möglicherweise basischen Sauerstoffe in der SiO_2-Oberfläche bilden überdies die besprochenen Siloxanbrücken aus,

die auf starker $d\pi - p\pi$ - Bindung zwischen Silicium und Sauerstoff beruhen (71). Wie von Huggins (72) gezeigt wurde, verlieren sie deshalb viel von ihrer Basizität und zeigen nur noch geringe Tendenz, in H-Brücken-Bindungen einzutreten.

Bei den gravimetrischen Messungen hatte die irreversible Adsorption darauf hingewiesen, daß die an Al_2O_3 gebildeten Wasserstoffbrücken zumindest teilweise stärker sind als an SiO_2, durch die größere Verschiebung der zugeordneten Banden gegenüber den freien Hydroxylgruppen an Al_2O_3 wird dieser Befund unterstützt.

Die Adsorptionswärmen wurden an Al_2O_3 für leichter gebundenen Alkohol zu 11 - 12 kcal/Mol abgeschätzt, an SiO_2 ergaben die Isothermen für beide Alkohole 14 kcal/Mol. Da die Bindungsenergie einer Wasserstoffbrücke zwischen 4-6 kcal/Mol liegt, müssen wir die Ausbildung von 2-3 H-Brücken pro Molekül annehmen, um die Adsorptionswärmen allein durch diese spezifischen Wechselwirkungen erklären zu können; in den vorgeschlagenen Adsorptionsstrukturen traten an Al_2O_3 eine starke und eine schwache Brücke auf, an SiO_2 kann man nur mit einer H-Brücke pro Molekül rechnen. Wir nehmen deshalb an, daß sich den spezifischen Wechselwirkungen Dispersionskräfte überlagern, die einen entscheidenden Beitrag zu den Adsorptionswärmen liefern.
Der unterschiedliche Bindungscharakter der Oxide scheint weiterhin auch die Bindungen im adsorbierten Äthanolrest zu beeinflussen. Den angegebenen Spektren ist zu entnehmen, daß die höchstfrequente Bande der CH_3-Valenzschwingungen des Äthanols von 2970 cm^{-1} an Al_2O_3 nach 2985 cm^{-1} an SiO_2 verschoben wird; ihre Halbwertsbreite ist an SiO_2 ebenfalls geringer. Die Lagen der mittleren Banden stimmen gut überein, während sich die Frequenz des dritten Maximums stark unterscheidet, nämlich 2870 cm^{-1} an Al_2O_3 und 2905 cm^{-1} an SiO_2. Da solche Verschiebungen lediglich bei der Adsorption des Äthanols, nicht aber des Butanols auftreten, nehmen wir an, daß sie im wesentlichen von den Äthoxygruppen herrühren, die starke Bindungen mit den Oberflächenatomen der Oxide eingehen.

V. Kinetik

1. Grundlagen der Formalkinetik

1.1 Ableitung von kinetischen Gleichungen aus vorgegebenen Modellen

Wir betrachten die Reaktion einer Substanz A zum Produkt B an den aktiven Zentren L eines Katalysators.

$$A \overset{\text{Katalysator}}{\rightleftharpoons} B \qquad [5]$$

Die Reaktion möge tatsächlich über die Folge [6] ablaufen,

$$A \rightleftharpoons A^* \rightleftharpoons B^* \rightleftharpoons B \qquad [6]$$

die sich aus folgenden Teilschritten zusammensetzt

1. aktivierte Adsorption (bzw. Desorption) an einem Zentrum L der Oberfläche
   $A + L \rightleftharpoons A^*$
2. Oberflächenreaktion des Adsorptionskomplexes
   $A^* \rightleftharpoons B^*$
3. Desorption (bzw. Adsorption) des Produktes B unter Freisetzen des Zentrums L
   $B^* \rightleftharpoons B + L$

Die Kinetik der Reaktion kann dann durch das System von Differentialgleichungen [7] beschrieben werden

$$\begin{aligned}
\frac{da}{dt} &= k_1 a l - k_1' a^* \\
\frac{da^*}{dt} &= k_1 a l - k_1' a^* - k_2 a^* + k_2' b^* \\
\frac{db^*}{dt} &= k_2 a^* - k_2' b^* - k_3 b^* + k_3' b l \\
\frac{db}{dt} &= k_3 b^* - k_3' b l
\end{aligned} \qquad [7]$$

mit der Nebenbedingung $l + a^* + b^* = l_o$ (Zentrenbilanz)

Hierin bedeuten die kleinen Buchstaben die Konzentrationen (Aktivitäten) der entsprechenden Substanzen, k_i, k_i' die Geschwindigkeitskonstanten für Hin- bzw. Rückreaktion des i-ten Schrittes und l_o die Gesamtkonzentration der Zentren auf der Katalysatoroberfläche. Im folgenden gelte $l_o = 1$, was durch entsprechende Katalysatoreinwaage prinzipiell realisierbar ist.
Die Reaktionsgeschwindigkeit r der Reaktion [5] ist nach Definition

$$r = -\frac{da}{dt} = \frac{db}{dt} \qquad [8]$$

Die Lösung eines Gleichungssystems wie [7] ist nur in wenigen sehr einfachen Fällen exakt möglich, weshalb man sich im allgemeinen auf Spezialfälle beschränkte.

1.1.1 Stationarität

Einen solchen Spezialfall stellt die Annahme der Stationarität dar. Darunter versteht man, daß die Konzentrationen der Zwischenprodukte, abgesehen von einer Anfangsperiode, bei fortlaufender Reaktion konstant bleiben (73).

Im allgemeinen Fall führt diese Annahme zu einer Näherungslösung des Gleichungssystems [7], deren Güte von den aktuellen Bedingungen abhängt (74, 75). Sie kann aber experimentell exakt realisiert werden, wenn dem reagierenden System laufend soviel Reaktant zugefügt wird wie reagiert, und soviel Produkt abgeführt wie entsteht; das chemische Potential jeder Komponente bleibt dann konstant.

Stationarität bedeutet für die Reaktion [6], daß

$$a^* = \text{const} \qquad b^* = \text{const} \qquad \frac{da^*}{dt} = \frac{db^*}{dt} = 0 \quad .$$

Damit errechnet man aus den Gleichungen [7] die unbekannten Konzentrationen a^*, b^* und 1, und der gesuchte Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit r des Modells [6] ist

$$r = \frac{k_3 k_2 k_1 a \quad - \quad k_1' k_2' k_3' b}{k_1 a(k_2+k_2'+k_3)+k_3' b(k_2+k_2'+k_1')+k_1' k_2'+k_2 k_3+k_1' k_3} \qquad [9]$$

(1_o = 1 ist vorausgesetzt)

Ähnliche Beziehungen der Form $r = r\,(a,b,k_{2n})$ ließen sich für andere Modelle ableiten. $-k_{2n}$ stellt den Vektor der 2n Geschwindigkeitskonstanten der n Teilschritte einer Reaktion dar. - Prinzipiell besteht bei dem geschilderten Vorgehen die Schwierigkeit, daß meist nicht genügend Information über a,b,k_{2i} existieren, um r zu berechnen. Oft läßt sich auch die Stationarität nicht realisieren. Man geht deshalb meist von einem zweiten, weitergehenden Spezialfall aus, der zu relativ einfachen Lösungen des Gleichungssystems [7] führt.

1.1.2 Geschwindigkeitsbestimmender Schritt

Dieser zweite Spezialfall ist die Annahme eines geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes. Meist wird gesagt, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt durch die Teilreaktion gegeben wird, die im Vergleich zu allen anderen sehr langsam abläuft; die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit wird dann der Geschwindigkeit dieses Teilschrittes gleichgesetzt.
Obwohl die derart gegebene Definition recht anschaulich ist, ist sie für eine genauere Diskussion nicht genügend spezifiziert und führt sogar zu inneren Widersprüchen, worauf Wagner (76) hinweist.
Eine genaue Diskussion gibt z.B. Noyes (77) auf thermodynamischer Grundlage. Hierbei stellt sich heraus, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im wesentlichen durch die Größenordnung der Geschwindigkeitskonstanten bedingt ist. Da die Konstanten andererseits aber im Prinzip auch berechenbar sind, sollte es in einfachen Fällen möglich sein, den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt theoretisch zu ermitteln.

Wir folgen hier Wagners Konzept der virtuellen Maximalgeschwindigkeit r_i^* des Schrittes i. Sie sei diejenige Geschwindigkeit, die man bei gegebenen Konzentrationen von A und B beobachten würde, falls für alle anderen Schritte praktisch Gleichgewicht eingestellt wäre.
Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit r setzt sich aus den so definierten virtuellen Geschwindigkeiten der Einzelschritte nach Gleichung [10] zusammen.

$$r = \frac{1}{\frac{1}{r_1^*} + \frac{1}{r_2^*} + .. + \frac{1}{r_n^*}} \qquad [10]$$

Falls $r_i^* \ll r_j^*$ $(j \neq i)$, gilt $r \simeq r_i^*$, der Schritt i bestimmt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion.

Die Definition des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes i beinhaltet, daß für alle Schritte vorher Gleichgewicht eingestellt ist, denn die Zeit für Beobachtung einer merklichen Reaktion über Schritt i ist groß im Vergleich zu der Zeit, in der die anderen Schritte vollständig, d.h. bis zum Gleichgewicht reagieren können.

Die Schritte $j \gtrsim i$ werden sich jedoch nur im Gleichgewicht befinden, solange der Beitrag der Gegenreaktion nicht vernachlässigbar ist.

Mit der Annahme eines geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes folgen aus dem vollständigen Gleichungssystem [7] drei Grenzfälle

α) 1. Schritt oder Adsorption bestimmt:

$r \simeq r_1^* = k_1 a l - k_1' a^*$

Die Konzentrationen l, a^* lassen sich aus den genannten Gleichgewichtsbedingungen sowie der Zentrenbilanz berechnen.

Damit ist $$r = \frac{k_1 a - k_1' \frac{K_B b}{K_R}}{1 + K_B b\left(1 + \frac{1}{K_R}\right)} \qquad [9\alpha]$$

Es bedeuten K_A, K_B, K_R die Gleichgewichtskonstanten der entsprechenden Schritte, also bezüglich Adsorption des Reaktanten A, $K_A = k_1/k_1'$,

Oberflächenreaktion, $K_R = k_2/k_2'$,

Adsorption von B, $K_B = k_3'/k_3$.

ß) 2. Schritt oder Oberflächenreaktion bestimmt:

$$r \simeq r_2^{*} = k_2 a^{*} - k_2' b^{*} \qquad [9\beta]$$

$$r = \frac{k_2 K_A a - k_2' K_B b}{1 + K_A a + K_B b}$$

ɣ) 3. Schritt oder Desorption bestimmt:

$$r \simeq r_3^{*} = k_3 b^{*} - k_3' b1$$

$$r = \frac{k_3 K_R K_A a - k_3' b}{1 + K_A a\,(1 + K_R)} \qquad [9\gamma]$$

Da bei Annahme eines geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes automatisch auch die Stationarität erfüllt ist - alle Zwischenkonzentrationen befinden sich ja im Gleichgewicht - gewinnt man die Lösungen 9α bis ɣ natürlich auch direkt aus Gleichung [9].

Formal müssen folgende Bedingungen erfüllt sein, damit [9] in die Grenzfälle übergeht:

$[9] \longrightarrow [9\alpha]$ falls $k_1,\ k_1',\ k_1a \ll k_2,\ k_3$

$[9\beta]$ falls $k_2,\ k_2' \ll k_1,\ k_1',\ k_3$

$[9\gamma]$ falls $k_3,\ k_3',\ k_3b \ll k_1,\ k_1',\ k_2,\ k_2'$.

Daß diese Bedingungen und sogar noch weitergehende notwendig folgen, wenn man einen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt annimmt, zeigt z.B. die Diskussion der Reaktionsfolgen bei Noyes (77).

1.1.3 Anfangsreaktionsgeschwindigkeit

Die Gleichungen 9α bis γ enthalten als Spezialfall auch den der irreversiblen Reaktion A→B. Je nachdem, welchen Schritt man als irreversibel betrachtet (dieser Schritt muß selbstverständlich nach dem geschwindigkeitsbestimmenden liegen oder identisch mit ihm sein) kann man einzelne Terme vernachlässigen. Dies sei an Gleichung 9α gezeigt.

1) k_1' so klein, daß $k_1' \dfrac{K_B b}{K_R} \ll k_1 a$, aber nicht unbedingt

$K_B b,\ K_B b/K_R \ll 1$: Adsorption irreversibel

$$r = \frac{k_1 a}{1 + K_B b\,(1 + 1/K_R)} \qquad [9\alpha 1]$$

2) K_R so groß, daß neben $k_1' \dfrac{K_B b}{K_R} \ll k_1 a$

auch $K_B b/K_R \ll 1$: Oberflächenreaktion irreversibel

$$r = \frac{k_1 a}{1 + K_B b} \qquad [9\alpha 2]$$

3) $K_B b$ so klein, daß $k_1' \frac{K_B b}{K_R} \ll k_1 a$, $\frac{K_B b}{K_R} \ll 1$

und $K_B b \ll 1$: Desorption irreversibel

$$r = k_1 a \qquad [9\alpha 3]$$

Der letzte Fall wird umso besser erfüllt sein, je kleiner die Konzentration von b ist. Um diesen einfachen Fall realisieren zu können, muß man deshalb bei nur geringen Umsätzen arbeiten und genügend weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt sein. Beide Bedingungen zusammen sollen den Begriff der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit, wie er im folgenden verwendet wird, definieren.

1.1.4 Abschätzung der Güte der Näherung

Wie Beziehung [10] zeigt, wird bei der Näherung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes eine Reaktionsgeschwindigkeit r berechnet, die immer höher liegt als die tatsächliche. Nimmt man z.B. die Oberflächenreaktion als bestimmend an, müssen die virtuellen Maximalgeschwindigkeiten von Adsorption und Desorption mehr als 100 mal größer sein, damit die systematische Abweichung unter 2 % bleibt.
Eine Abschätzung anhand der Geschwindigkeitskonstanten, die eventuell durch gesonderte Messungen nachzuprüfen sind, ergibt die gleiche Abweichung von 2 % bezüglich der Oberflächenreaktion, wenn man annimmt:

$$k_2 = k_2' \quad \text{und} \quad k_1 = k_1' = k_3 = 100\, k_2 \quad .$$

Obwohl die Meßfehler kinetischer Untersuchungen im allgemeinen über 2 % liegen, glauben wir, daß systematische Fehler dieser Größenordnung wegen der statistischen Methoden der Modellauslese schon zu groß sind, um einwandfreie Entscheidungen zuzulassen. Die Reaktion über den geschwindigkeitsbe-

stimmenden Schritt sollte deshalb etwa 10[illegible] mal langsamer als die der anderen Schritte laufen, damit die Näherung erlaubt ist.

1.1.5 Grenzen der entwickelten Kinetik

Wenn die Voraussetzungen, die den verschiedenen Näherungen für die Reaktionsgeschwindigkeit zugrunde gelegt werden, genügend gut erfüllt sind, können die Gleichungen des Typs [9] als exakt angesehen werden.
Tatsächlich wurden aber bei der Ableitung indirekt noch zwei Annahmen gemacht, die für reale Systeme nur selten zutreffen, nämlich Homogenität der Oberfläche und Fehlen von Wechselwirkungen der adsorbierten Spezies untereinander.
Wie bei der theoretischen Behandlung der Adsorption muß man bei der Aufstellung der Kinetik von katalysierten Reaktionen damit rechnen, daß die Oberfläche heterogen ist. Dies kann durch schrittweise Vergiftung für viele gebräuchliche Reaktionen gezeigt werden (78).
Die resultierende kinetische Gleichung ergäbe sich dann analog zur Adsorption als Integral über die einzelnen Zentren, wobei jeder Zentrenart ein eigener Satz von Geschwindigkeitskonstanten zuzuordnen wäre. Halsey (79) und besonders Roginski (78) haben sich mit der Kinetik solcher Reaktionen befaßt. Sie stellen fest, daß sich abhängig von der Energieverteilung der Zentren und den Reaktionswärmen der Einzelschritte entweder Gleichungen der beschriebenen Langmuir-Hinshelwood-Kinetik oder auch strenge Potenzgleichungen ergeben. Während Potenzgleichungen durch doppellogarithmische Auftragung noch experimentell verifiziert bzw. ausgeschlossen werden können, ist aus gefundener Langmuir-Hinshelwood-Kinetik kein Schluß darüber zu ziehen, ob die aktive Oberfläche unter Reaktionsbedingungen quasihomogen ist, oder dies - z.B. bei sehr breiter Verteilung - nur vorgetäuscht wird. Schließlich ist auch möglich, daß die adsorbierten

Spezies untereinander wechselwirken - dann wären beispielsweise die den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt vorgelagerten Gleichgewichte nicht durch das klassische Massenwirkungsgesetz gegeben. Solche Fälle werden von Roginski (78), Kiselev (80) und Horiuti (81) diskutiert.

1.2. Aufstellung von Modellen der Reaktion

Das in der Einleitung angedeutete Verfahren, ein mit den Meßergebnissen verträgliches Modell aus einer Reihe von möglichen auszuwählen, kann nur zu einem sinnvollen Ergebnis führen, wenn das "richtige" Modell unter den vorgeschlagenen ist. Sofern keine anderen Informationen über einen wahrscheinlichen Reaktionsweg bestehen, muß man deshalb eine möglichst vollständige Liste von Modellen bzw. den dazugehörigen kinetischen Gleichungen aufstellen. Erstaunlicherweise sind uns aber bisher kaum Arbeiten bekannt, in denen denkbare Modelle einer Reaktion systematisch zusammengestellt werden. Meist wird eine kleinere mehr oder weniger willkürliche Zahl von Gleichungen bzw. Modellen überprüft und die Vertrauenswürdigkeit der statistischen Auswertung diskutiert (vgl. Abschnitt V 3), der Tatsache, daß noch weitere Gleichungen möglich wären aber wenig Beachtung geschenkt.
Wir gingen bei der Modellsuche formal nach folgendem Schema vor:

1. Gesamtreaktion in Teilschritte aufspalten;
2. mögliche Mechanismen der Teilschritte angeben;
3. Teilschritte kombinieren, so daß die gewünschte stöchiometrische Gleichung erfüllt ist.

Zu 1: Neben dem in Abschnitt 1 diskutierten Fall ist auch denkbar, daß die Oberflächenreaktion aus mehreren Teilschritten besteht, die dann einzeln angeschrieben werden müßten.

Zu 2: Die Adsorption von Produkten und Reaktanten kann auf unterschiedliche Weise erfolgen, z.B.:

$A + L = AL$ = Adsorption an einem Zentren

$A + 2L = A\text{-}2L$ = Adsorption an Doppelzentren

$A + 2L = A' - L + A'' - L$ = Adsorption an Zentren mit anschließender Dissozation

Auch die Oberflächenreaktion kann verschieden ablaufen. Außer dem diskutierten Fall der monomolekularen Umwandlung sind bimolekulare Mechanismen denkbar, z.B. wenn zwei adsorbierte Reste oder ein Adsorptionskomplex mit freien Zentren reagieren.

Zu 3: Bei Annahme von 3 Teilschritten und je 3 Reaktionsmöglichkeiten pro Teilschritt finden wir auf diese Weise für die Reaktion $A \longrightarrow B$ und unter Annahme eines geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes schon 27 Modelle und entsprechend 27 Ausdrücke für die Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Zahl kann noch wesentlich erweitert werden, wenn man außerdem mehrere Zentrenarten, Ununterscheidbarkeit der Reste von verschiedenen dissoziativ adsorbierten Spezies und Zentrenumwandlungen - alles Fälle, die in der Literatur vorgeschlagen werden - zuläßt.

1.3. Quantitative Auswertung

Wenn eine größere Zahl von kinetischen Gleichungen vorgegeben ist, erwartet man von einer quantitativen Auswertung zwei Ergebnisse:

a) Angabe der mit den Messungen verträglichen Gleichungen

b) Bestimmung unbekannter Konstanten.

Allgemein übliche Methoden wie graphische Auftragung einer geeigneten Transformation der Ursprungsgleichung reichen

dann meist nicht mehr aus, da die mathematische Struktur der Funktionen oft sehr ähnlich ist, und das Verfahren auch zu falschen Schätzungen führen kann (s. unten). Es müssen deshalb statistisch einwandfreie Methoden herangezogen werden.

1.3.1 Konstantenschätzung

Die Begründung der Ausgleichsrechnung im Hinblick auf ihre Anwendung in der Kinetik ist in einem zusammenfassenden Artikel von Bard und Lapidus (82) ausführlich dargestellt.

Im Prinzip bestimmt man die unbekannten Konstanten für eine vorgegebene Geschwindigkeitsgleichung derart, daß die Summe der quadratischen Abweichungen der Meßwerte von der vorgegebenen Funktion ein Minimum hat; man muß also die Bedingungsgleichung [11] lösen

$$S(\bar{K}) = \sum_i (r_i - r_i')^2 = \sum_i \varepsilon_i^2 \stackrel{!}{=} \text{Minimum} \qquad [11]$$

Hierzu bedeuten $\bar{K}$ den Satz der vorkommenden Konstanten, r_i' den Satz der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten und r_i die an den Stellen i aufgrund des vorgegebenen Modells berechneten Geschwindigkeiten. ε_i sind die Abweichungen des Meßwertes vom theoretischen. Das Verfahren kann für jedes Modell wiederholt werden, und sofern das Minimum gefunden wird, erhält man jedesmal einen Satz von Konstanten und die Summe der quadratischen Abweichungen am Minimum.

Die so bestimmten Konstanten sind im Sinne der Statistik unverschoben und von größter Genauigkeit bzw. kleinster Streuung, wenn die Abweichungen ε_i um den Mittelwert $\bar{\varepsilon} = 0$ normalverteilt sind (83). Da bei Messungen ohne systematischen Fehler gerade die Abweichungen bezüglich der "richtigen Gleichung" normalverteilt sind, werden die dafür geschätzten Konstanten am genauesten sein.

1.3.2 Vertrauensbereich

Als Maß für die Güte der Schätzung läßt sich der Begriff des Vertrauensbereichs heranziehen; durch ihn wird ein Bereich um den Schätzwert definiert, in dem der wahre Wert der geschätzten Größe mit einer gewissen vorgegebenen Wahrscheinlichkeit $[1-\alpha]$ liegt. Je kleiner dieser Bereich ist, desto genauer ist die statistische Schätzung.

Für den vorliegenden Fall nichtlinearer Regression gab Beale (84) das Kriterium [12] an, das die Grenzen eines solchen Bereichs festlegt.

$$S(\bar{K}) = S(\hat{\bar{K}}) \left[1 + \frac{p}{N-p} F(p, N-p, \alpha) \right] \qquad [12]$$

$S(\bar{K})$ und $S(\hat{\bar{K}})$ sind die Summen der quadratischen Abweichungen am Rand des Bereichs bzw. beim Schätzwert im Minimum. p ist die Anzahl der Parameter, die in der Funktion auftritt, N die Zahl der Meßpunkte, α komplement zur oben erwähnten Wahrscheinlichkeit und F die Fisherverteilung.

Ein Vertrauensintervall im Sinne der obigen Definition erhält man durch Aufsuchen der $\bar{K}$, für die die Summe der quadratischen Abweichungen den durch [12] definierten Wert $S(\bar{K})$ hat.

1.3.3 Auslese eines Modells

Nachdem die Parameter für jede der vorgegebenen Gleichungen bekannt sind, kann die Auslese einer mit den Meßdaten verträglichen Modellgleichung ebenfalls auf ein Minimalprinzip zurückgeführt werden.
Je kleiner die Summe der quadratischen Abweichungen $S(\hat{\bar{K}})$, desto besser sollte das Modell passen.
Eine sichere Entscheidung etwa derart, daß das Modell mit dem kleinsten $S(\hat{\bar{K}})$ - d.h. $S(\bar{K})_{Min}$ - ausgewählt wird, ist jedoch nicht möglich. Da nur eine begrenzte Anzahl von fehlerbehafteten Meßdaten zur Verfügung steht, können auch nur

Aussagen gemacht werden, die mit gewisser Wahrscheinlichkeit richtig sind.
Auf Vorschlag von Hancil et al. (85) läßt sich Kriterium [12] zur Modellauslese heranziehen.
Ausgehend von $S(\hat{\bar{K}})_{Min}$ konstruiert man gemäß [12] eine kritische Summe $S(\hat{\bar{K}})_{Krit}$, und man erwartet in Analogie zu Abschnitt 3.2, daß die wahren Parameter bzw. die wahre kinetische Gleichung mit der Sicherheit 100 [1-α] % unter den Gleichungen ist, deren $S(\hat{\bar{K}})$ kleiner oder gleich $S(\hat{\bar{K}})_{Krit}$ sind.

Im Rahmen des gewählten Signifikanzniveaus sind die durch Kriterium [12] ausgewählten Gleichungen nicht mehr unterscheidbar.

1.3.4 Anwendungsbereich

Obwohl die angegebene Methodik der statistischen Auswertung formal immer durchzuführen ist, führt sie jedoch nur zu verläßlichen Aussagen, wenn die Meßfehler normalverteilt sind. Dies wurde schon in Abschnitt 1.3.1 gesagt und muß auch für die Folgerungen in 1.3.3 vorausgesetzt werden.

Prinzipiell können die Meßergebnisse nicht darauf überprüft werden, ob die vorausgesetzte Verteilung vorliegt, da das Geschwindigkeitsgesetz nicht bekannt ist. Sobald aber systematische Fehler ausgeschlossen sind, darf man mit einer Normalverteilung bezüglich der "wahren" kinetischen Gleichung rechnen, und für diese Gleichung liefert das Verfahren richtige Schätzwerte.

Befindet sich die wahre Gleichung nicht unter den vorgeschlagenen, und wird sie im gemessenen Druckbereich auch nicht genügend gut durch eine andere angenähert, sind Schätzwerte für Parameter und Vertrauensintervall in der Regel falsch.

Eine sichere Entscheidung ist auch in diesem Fall nicht möglich, aber Hinweise ergeben sich aus:

a) nachträgliche Analyse der Meßdaten auf systematische Abweichungen vom gefundenen Modell.

b) Vergleich des statistischen Fehlers mit dem Fehler, der anhand der Meßanordnung abgeschätzt werden kann.

c) Vergleich der kinetischen Größen, z.B. der Konstanten, mit Ergebnissen, die aus anderen Experimenten gewonnen werden.

2. Ergebnisse kinetischer Messungen

2.1 Produkte und Umsatz

Unter den in Abschnitt II 4.1.4 angegebenen Bedingungen entstanden als Hauptprodukte des Äthanolzerfalls Diäthyläther und Wasser; die Konzentration von Olefin, das sich nach dem ermittelten Reaktionsschema (7) ebenfalls bilden kann, lag immer unter 10 % der Ätherkonzentration.
Ausführlich wurde die Reaktion an dem Aluminiumsilikat MOX 170 untersucht, für die einige wesentliche Voraussetzungen der hier durchgeführten kinetischen Behandlung erfüllt zu sein scheinen (s. unten). Die Darstellung der Meßergebnisse in den folgenden Punkten bezieht sich deshalb zunächst nur auf dieses System.
Für den Äthanolzerfall an Aluminiumoxid wurden mittels einiger Testmessungen frühere Ergebnisse (5, 7) überprüft und im wesentlichen bestätigt.
Der maximale Umsatz lag bei 0,3 % für MOX 170 als Katalysator und bei 3 % im Fall des Al_2O_3.
Der Umsatz von t-Butanol an MOX 170 betrug schon bei Temperaturen unter 100°C bis zu 10 %. Einerseits erschien eine kinetische Behandlung unter der Voraussetzung von Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten bei dieser Temperatur nicht mehr gerechtfertigt, andererseits wird auch der Vergleich mit Adsorptionsmessungen und IR-spektroskopischen Untersuchungen wegen des merklichen Umsatzes problematisch. Herabsetzung der Temperatur erschien im Rahmen der gestellten Aufgabe wenig sinnvoll, da dann kein direkter Vergleich mit dem System Äthanol-Oxid möglich ist, und überdies die untere Temperaturgrenze durch die verwendete IR-Küvette mit etwa 50°C vorgegeben war. Die Reaktion wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

2.2 Thermodynamische Betrachtungen

Nach der Inkrementmethode lassen sich für die Moleküle, die an der Reaktion [13] beteiligt sind,

$$2\ C_2H_5OH \rightleftharpoons (C_2H_5)_2O + H_2O \qquad [13]$$

die freien Enthalpien berechnen und daraus die Reaktionsenthalpie. Mit den tabellierten Werten (86) ergibt sich die Reaktionsenthalpie ΔG^{o}_{500} bei $500^{o}K$ zu

$$\Delta G^{o}_{500} = 2{,}24 \text{ kcal/Mol.}$$

Wegen der Beziehung

$$\ln K = - \Delta G^{o}/RT$$

folgt mit dem obigen ΔG^{o}_{500} für die Reaktion bei $500^{o}K$ eine Gleichgewichtskonstante von

$$K = P_E P_W / P_A^2 = (P_E/P_A)^2 = 0{,}106$$

- P_E, P_W und P_A bedeuten die Partialdrücke von Äther, Wasser und Äthanol - .
Bei einem maximalen Umsatz von 0,3 % liegen wir weit unter den Konzentrationsverhältnissen am Gleichgewicht, so daß die Rückreaktion zu vernachlässigen ist.

2.3 Kontaktzeit

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von t', das als Maß für die Kontaktzeit angesehen wird, ist in Abb. 43 wiedergegeben; dabei ist t' definiert durch das Verhältnis von Katalysatormasse zu Volumengeschwindigkeit.
Abb. 43 zeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit linear mit t' ansteigt bis zu Werten von 1 sec g/ml. Alle Meßbedingungen - vgl. Abschnitt II 4.1.4 - wurden gerade so festgelegt, daß die erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten in den linearen Bereich der Kurve fielen. Damit bewegten wir uns immer im Gebiet der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit, die gemäß Abschnitt V 1.1.3 als kleine Störung des Ausgangssystems zu verstehen ist.

2.4 Strömungsphänomene und Diffusion

Bestehen eines linearen Zusammenhanges nach Abb. 43 gibt weiterhin Hinweise darauf, daß Strömungsphänomene die wahre

Reaktionsgeschwindigkeit nicht verfälschen (87). Allerdings ist dieser Schluß nur eindeutig, falls keine Diffusionsstörungen auftreten.
Solche Störungen ergeben sich, wenn die Geschwindigkeit der Diffusion der Größenordnung nach vergleichbar ist mit der Reaktionsgeschwindigkeit.
Eine Abschätzung des maximalen Diffusionseinflusses anhand der von mehreren Autoren angegebenen Kenngrößen (87, 88, 89) zeigt, daß solche Störungen unter 2 % liegen, was im wesentlichen auf den geringen Umsatz zurückzuführen ist.

Gleiches gilt auch für die Diffusion in das Zwischenkornvolumen der Katalysatorschüttung (88), die außerdem durch die geringe Raumerfüllung des Katalysators ($\sim$ 8 %) begünstigt wird.
Durch Pressen des Katalysators konnte überdies experimentell gezeigt werden, daß bis etwa 30 % Raumerfüllung keine Diffusionshemmungen auftreten.
Verarmungseffekte in möglichen Poren (90) sollten ebenfalls kaum auftreten, da die Korngröße des Katalysators sehr klein ist und die BET-Oberfläche der geometrischen Oberfläche praktisch entspricht - siehe Abschnitt II 3.1.1 .

2.5 Temperaturabhängigkeit

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wurde direkt gemessen und auch aus den Ergebnissen zur Konzentrationsabhängigkeit (Abb. 44 b) entnommen. Darstellung von log r' gegen 1/T ergab Kurven nach Abb. 44 - r' ist proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit r - .
Den Darstellungen kann man eine scheinbare Aktivierungsenergie von 17,7 bzw. 18,5 kcal/Mol entnehmen. Werte von 18 $\pm$ 1 kcal/Mol wurden in allen Fällen gefunden.

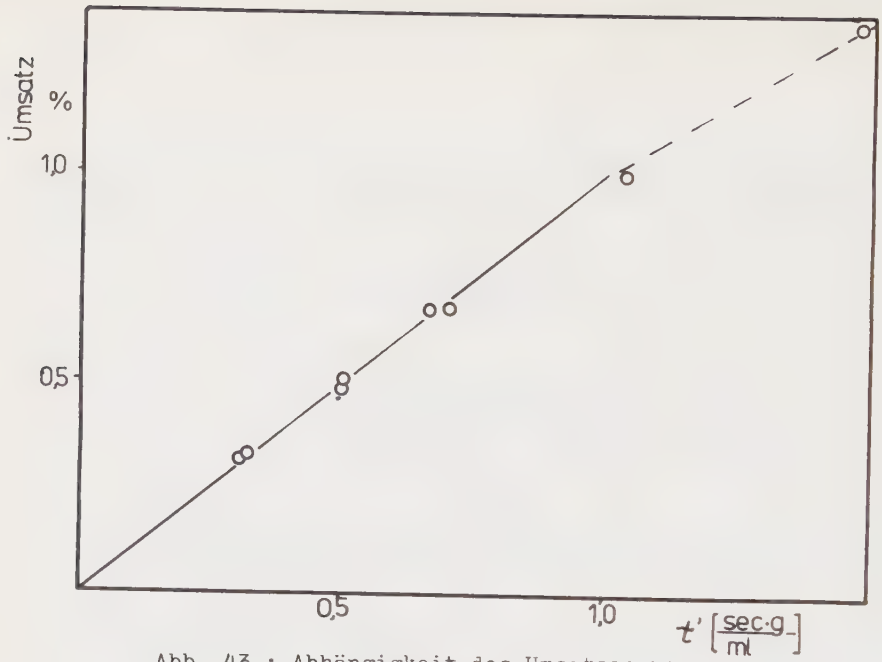


Abb. 43 : Abhängigkeit des Umsatzes von der Kontaktzeit

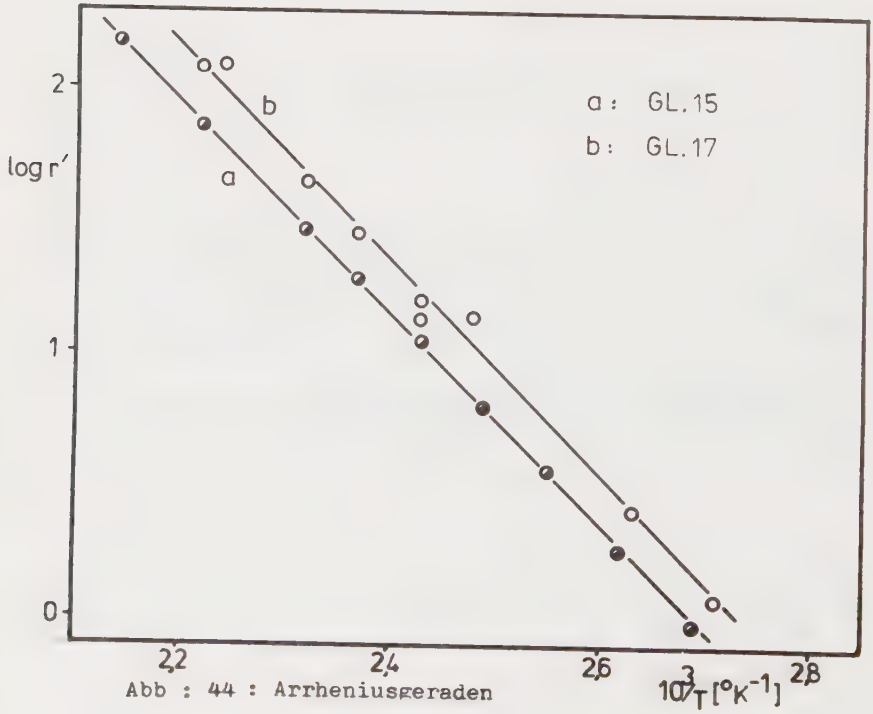


Abb : 44 : Arrheniusgeraden

2.6 Konzentrationsabhängigkeit

Die Abbildungen 45 und 46 zeigen die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Partialdruck des Reaktanten.

In den Kurven Abb. 45 war der Wasserpartialdruck P_W bestimmt durch das während der Reaktion entstehende Wasser. Im Fall kleiner Umsätze ist dies zu vernachlässigen, $P_W \sim 0$.
Enthält der Reaktant eine definierte Wassermenge, folgen Abhängigkeiten nach Abb. 46.
Schließlich wird in Abb. 47 die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der dem Substrat zugesetzten Wassermenge P_W dargestellt.
Ein Einfluß des Ätherpartialdrucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist nicht zu erwarten, da Äther im Vergleich zu Wasser nur sehr schwach an Aluminiumsilikaten adsorbiert wird (91, 92) .

2.7 Aussagen zur Kinetik

Aus dem Verlauf der gezeigten Kurven geht hervor, daß die Reaktionsgeschwindigkeit im beobachteten Druckbereich monoton mit dem Alkoholpartialdruck zunimmt, während Wasser offenbar stark hemmend wirkt. Schon die Gestalt dieser Kurven läßt erste Rückschlüsse auf die Kinetik der Reaktion zu. Wir können ausschließen, daß die Desorption von Wasser den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, wie es von Krylov (94) gefordert wird, da in diesem Fall für bimolekulare Reaktionen unabhängig von dem speziellen Modell gilt:

α) Die Geschwindigkeit ist in einem weiten Bereich unabhängig vom Alkoholpartialdruck;

ß) Wasserhemmung darf nicht auftreten.

Beide Effekte werden hier jedoch nicht beobachtet.

Auch die Adsorption kann die Geschwindigkeit der Reaktion nicht bestimmen, da dann im Bereich der Anfangsreaktion immer die Reaktionsordnung 1 (s. unten) gefunden werden muß.

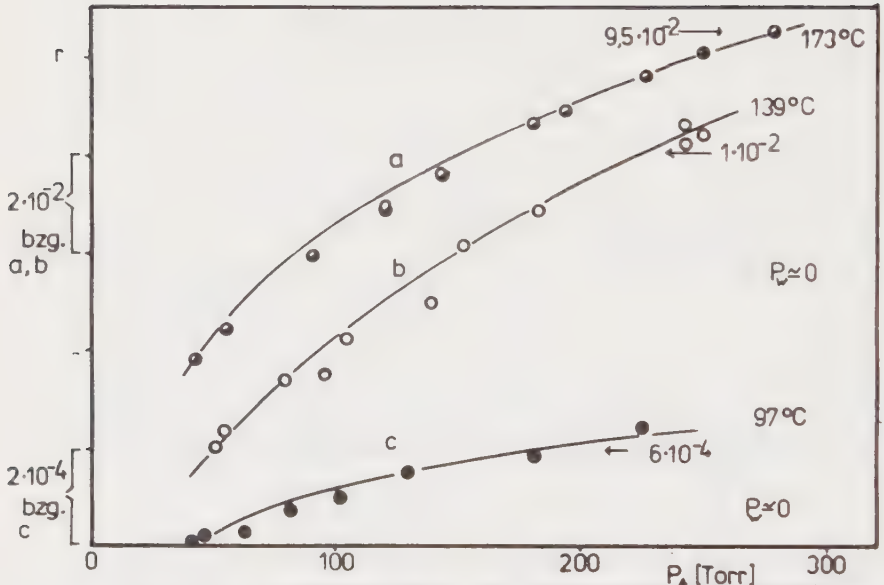


Abb. 45 : Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit
Die Kurvenzüge bei den 3 Temperaturen sind in der Ordinate gegeneinander verschoben; an den bezeichneten Stellen sind die Werte der Geschwindigkeit in Mol/kg h angegeben

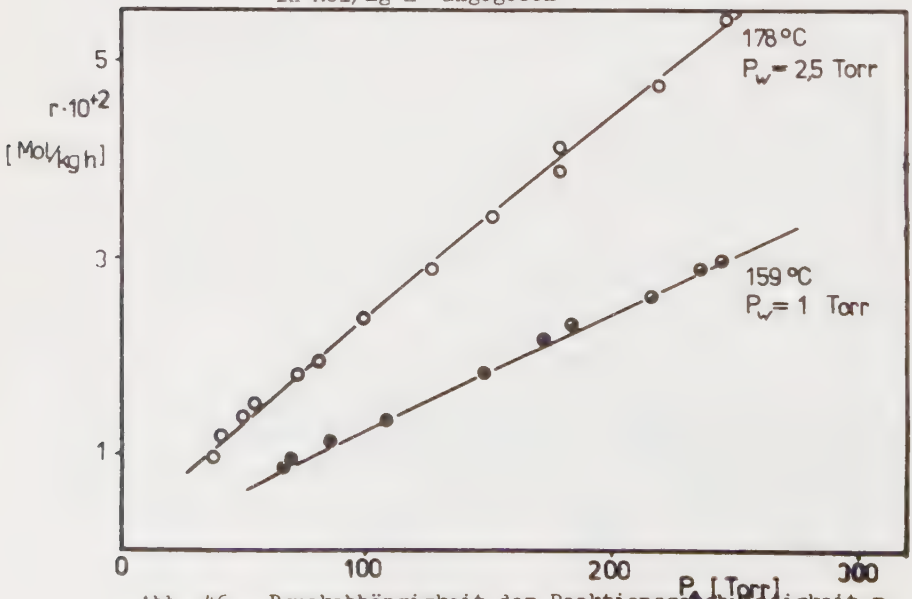


Abb. 46 : Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit r bei einem Wasserdruck $P_W \neq 0$

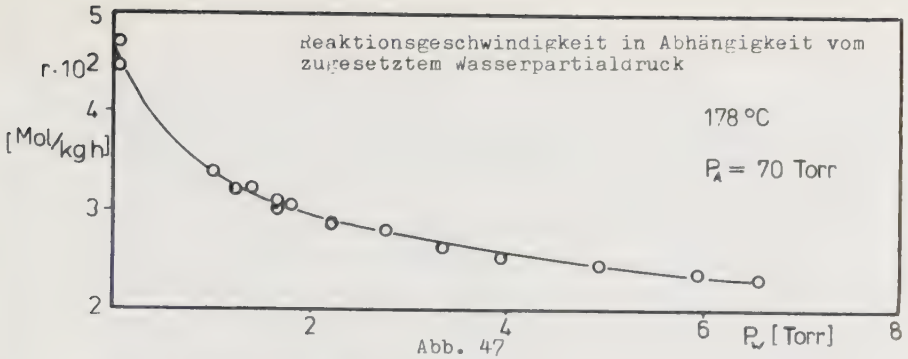


Abb. 47

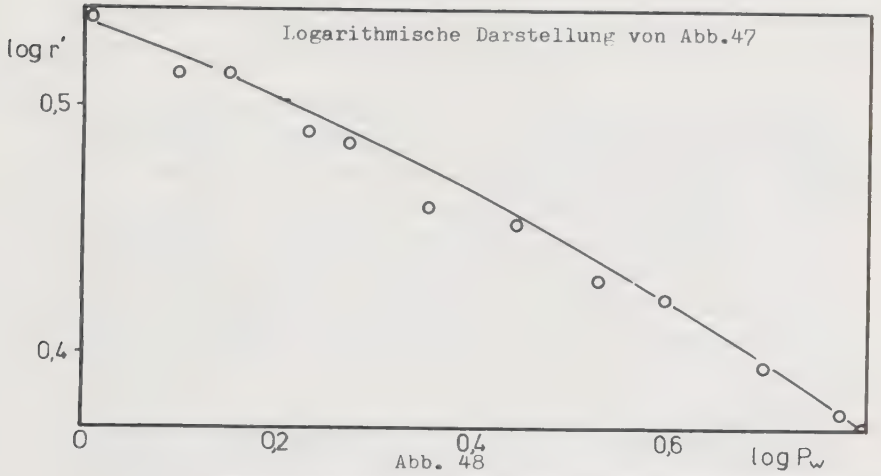


Abb. 48

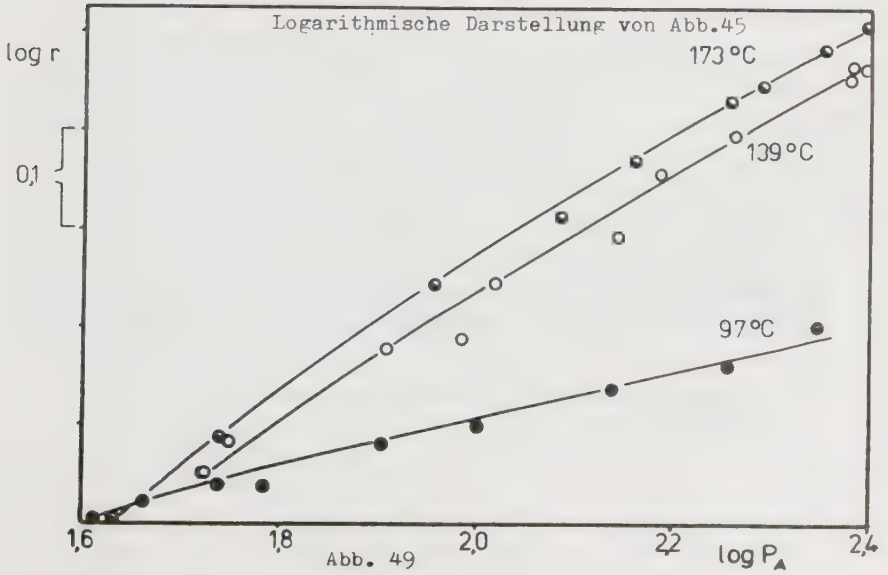


Abb. 49

Die Meßergebnisse deuten demnach auf die Oberflächenreaktion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, was mit den Angaben der meisten Autoren, die die Dehydratisierung von Alkoholen untersucht haben, übereinstimmt (91, 95 - 100). In den Abbildungen 48, 49 sind die Kurven der Abb. 45, 47 nochmals in doppellogarithmischer Darstellung, d.h. log r gegen log Pa bzw. log P_W dargestellt. Macht man für die Reaktionsgeschwindigkeit formal den Ansatz

$$r = r_o^A P_A^n \quad \text{bzw.} \quad r = r_o^W \; p_W^{n'} \qquad [14] \;,$$

wobei r_o^A, r_o^W Konstanten, n, n' die Ordnung angeben, so stellt die Steigung der Kurven in Abb. 48, 49 die durch [14] definierte Reaktionsordnung bezüglich Alkohol- und Wasserpartialdruck dar.
Die Abbildungen zeigen, daß man nicht von einer Ordnung im gesamten Druckbereich sprechen kann, und die Werte, die n annehmen kann, zwischen 0,3 und 1 bezüglich der Alkoholkonzentration, bei etwa -0,15 bezüglich der Wasserkonzentration liegen.
Diese Beobachtungen erwiesen sich als nützliche Kriterien bei der Auslese von möglichen kinetischen Gleichungen.

3. Entwicklung kinetischer Gleichungen für die Ätherbildung

Ausgehend von den in Abschnitt V 1.2 angegebenen Adsorptionsstrukturen wurden für die Reaktion [13] 54 kinetische Gleichungen entwickelt. Dabei gingen wir rein schematisch nach den in Abschnitt V 1. beschriebenen Prinzipien vor, ohne Rücksicht darauf zu nehmen, ob die Interpretation der Gleichungen durch ein wahrscheinliches Reaktionsmodell möglich ist. In die Ableitung gingen folgende Voraussetzungen ein:

1) **Die Reaktion verläuft im Bereich der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit**

2) Die Adsorptionskonstante des Äthers K_E ist so klein, daß der Term $K_E P_E$ bei allen im Experiment vorkommenden Umsätzen viel kleiner als 1 ist (vgl. Abschnitt V 2.6).

3) Es gibt einen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, der in der Oberflächenreaktion zweier adsorbierter Spezies oder in der Reaktion einer adsorbierten Spezies mit einem Molekül der Gasphase besteht (vgl. Abschnitt V 2.7). Alle Schritte vor der Oberflächenreaktion befinden sich im Gleichgewicht, alle Schritte danach ebenso; über die Anzahl der Schritte nehmen wir zunächst nichts an.

4) Sofern der Alkohol dissoziativ adsorbiert wird und die adsorbierten Reste in parallelen Schritten weiterreagieren, setzen wir abweichend von Annahme 3) voraus, daß beide Schritte irreversibel sind, aber ebenso wie in 3) nur einer die Geschwindigkeit bestimmt.

5) Es wird zugelassen, daß neben einem Zentrum L (beispielsweise ein saures Zentrum) auch ein weiteres Zentrum M (beispielsweise basisch) benötigt werden kann.

Eine Auswahl der Gleichungen ist in Tabelle I, Spalte 2 aufgeführt. Die Konzentrationen werden darin durch Partialdrücke beschrieben, und die Größen $\underline{k}$, $\underline{K}_A$, $\underline{K}_W$ stellen effektive Geschwindigkeitskonstanten, $\underline{k}$, und effektive Gleichgewichtskonstanten für die Adsorption von Alkohol, $\underline{K}_A$, und Wasser, $\underline{K}_W$, dar. Ihre genaue Bedeutung kann erst geklärt werden, wenn jeder Teilschritt der Reaktion festgelegt ist. Unter den Verhältnissen des eingangs erwähnten Beispiels gehen sie in die tatsächlichen Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten über, im allgemeinen Fall sind es jedoch Produkte bzw. Quotienten von Konstanten. Eine genauere Ableitung und Interpretation einiger Gleichungen wird im Anschluß an die quantitative Auswertung gegeben.

Spalte 4 der Tabelle I gibt an, welche Adsorptionsstruktur für Alkohol und Wasser jeder Gleichung zugrunde gelegt worden war, Spalte 3 zeigt die Reaktion im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. In Spalte 5 ist das asymptotische Verhalten der Reaktionsgeschwindigkeit bei konstantem P_W angegeben. Darunter verstehen wir die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Partialdruck P_A, wenn

a) $\underline{K}_A P_A \ll (1 + K_W P_W)$,

b) $\underline{K}_A P_A \gg (1 + K_W P_W)$.

Beide Fälle sind unter den Symbolen $\ll 1$ bzw. $\gg 1$ aufgeführt.

Anschaulich zeigen die Angaben nach Spalte 5, durch welche Potenzfunktion die exakten kinetischen Gleichungen von Spalte 2 im Bereich kleiner bzw. großer Alkoholbedeckungen angenähert werden, die Exponenten geben die Ordnung der Reaktionen bei kleinen oder großen Bedeckungen wieder; im mittleren Bedeckungsbereich liegt die Ordnung zwischen den beiden Extremen.

Experimentell war gefunden worden, daß die formale Reaktionsordnung, abhängig von den Reaktionsbedingungen zwischen 0,3 und 1 liegt; eine kinetische Gleichung, die die experimentellen Ergebnisse beschreiben soll, muß deshalb mindestens diesen Ordnungsbereich überstreichen.

Mit Hilfe dieses Kriteriums konnten wir aus den 54 abgeleiteten Gleichungen bereits 20 ausschließen. Weiterhin ergab sich, daß einige Gleichungen trotz unterschiedlicher Annahmen über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt formal identisch waren, so daß sich die Anzahl der zu überprüfenden kinetischen Gleichungen auf die angegebenen 26 reduzierte.

Es muß aber vermerkt werden, daß diese Zahl weiter erhöht werden könnte, wenn man kompliziertere Oberflächenreaktionen zuließe oder die obige Annahme 4) fallen ließe oder auch Zentrenumwandlungen berücksichtigte.

TABELLE I

No.	KINETISCHE GLEICHUNG $r =$	REAKTION AN OBERFLÄCHE	ADS-STRUKTUR	ASYM- $\ll 1$ $\gg 1$
1	$k\left(\frac{K_A P_A}{1+K_A P_A+K_W P_W}\right)^2$	$2A\text{-}L \longrightarrow$	A-L, W-L	P_A^2 P_A^0
2	$k\frac{K_A P_A K_B P_B}{(1+K_A P_A+K_W P_W)^2}$	$A\text{-}L + L + A \longrightarrow$	—"—	P_A^2 P_A^0
3	$k\left(\frac{K_A P_A}{1+K_A P_A+K_W P_W}\right)^3$	$2A\text{-}L + L \longrightarrow$	—"—	P_A^3 P_A^0
4	$\frac{k}{2(K_A P_A)^2}\left[\sqrt{1+K_W P_W}^2+8K_A P_A-(1+K_W P_W)\right]^4$	$A\text{-}2L + A\text{-}2L \longrightarrow$	A-2L, W-L	P_A^2 P_A^0
5	$\frac{k P_B}{64(K_A P_A)^3}\left[\sqrt{1+K_W P_W}^2+8K_A P_A-(1+K_W P_W)\right]^3$	$A\text{-}2L + A + L \longrightarrow$	—"—	P_A^1 $P_A^{-\frac{1}{2}}$
6	$k\left(\frac{\sqrt{K_A P_A}}{1+2\sqrt{K_A P_A}+K_W P_W}\right)^2$	$A'\text{-}L + A'\text{-}L \longrightarrow$	A-L, A'-L W-L	P_A^1 P_A^0
7	$k\left(\frac{\sqrt{K_A P_A}}{1+2\sqrt{K_A P_A}+K_W P_W}\right)^3$	$A'\text{-}L + A'\text{-}L + A''\text{-}L \longrightarrow$	—"—	$P_A^{\frac{3}{2}}$ P_A^0
8	$k\frac{K_A P_A}{(1+2\sqrt{K_A P_A}+K_W P_W)^3}$	$A'\text{-}L + A'\text{-}L + L \longrightarrow$	—"—	P_A^1 $P_A^{-\frac{1}{2}}$
9	$k\frac{K_A P_A^2}{(1+2\sqrt{K_A P_A}+K_W P_W)^3}$	$A'\text{-}L + A'\text{-}L + A + L \longrightarrow$	—"—	P_A^2 $P_A^{-\frac{1}{2}}$
10	$k\frac{\sqrt{K_A P_A}}{4K_W P_W}\left[\sqrt{1+\sqrt{K_A P_A}}^2+8K_W P_W-(1+\sqrt{K_A P_A})\right]^2$	$A'\text{-}L + A'\text{-}L \longrightarrow$	A'-L A''-L W2L	P_A^1 P_A^0
11	$k\left(\frac{\sqrt{K_A P_A}}{4K_W P_W}\right)^3\left[\sqrt{1+\sqrt{K_A P_A}}^2+8K_W P_W-(1+\sqrt{K_A P_A})\right]^3$	$A'\text{-}L + A''\text{-}L + L \longrightarrow$	—"—	P_A^2 P_A^0
12	$k\frac{K_A P_A^{3/2}}{(4K_W P_W)^2}\left[\sqrt{1+\sqrt{K_A P_A}}^2+8K_W P_W-(1+\sqrt{K_A P_A})\right]^2$	$A'\text{-}L + A''\text{-}L + L + A \longrightarrow$	—"—	P_A^2 $P_A^{\frac{1}{2}}$
13	$k\frac{\sqrt{K_A P_A}\,P_A}{(4K_W P_W)^2}\left[\sqrt{1+\sqrt{K_A P_A}}^2+8K_W P_W-(1+\sqrt{K_A P_A})\right]^2$	$A'\text{-}L + L + A \longrightarrow$	—"—	$P_A^{\frac{3}{2}}$ $P_A^{\frac{1}{2}}$
14	$k\frac{K_A P_A}{(4K_W P_W)^2}\left[\sqrt{1+\sqrt{K_A P_A}}^2+8K_W P_W-(1+\sqrt{K_A P_A})\right]^2$	$A'\text{-}L + A'\text{-}L + L \longrightarrow$	—"—	P_A^1 $P_A^{-\frac{1}{2}}$
15	$k\left(\frac{\sqrt{K_A P_A}}{1+\sqrt{K_A P_A}+\sqrt{K_W P_W}}\right)^2$	$A'\text{-}L + A'\text{-}L \longrightarrow$	A-L, W'-L A''-L, W''-L	P_A^1 P_A^0
16	$k\left(\frac{\sqrt{K_A P_A}\,P_A}{1+\sqrt{K_A P_A}+\sqrt{K_W P_W}}\right)^2$	$A'\text{-}L + L + A \longrightarrow$	—"—	$P_A^{\frac{3}{2}}$ $P_A^{\frac{1}{2}}$
17	$k\frac{K_A P_A}{(1+\sqrt{K_A P_A}+\sqrt{K_W P_W})^3}$	$A'\text{-}L + A'\text{-}L + L \longrightarrow$	—"—	P_A^1 $P_A^{-\frac{1}{2}}$
18	$k\frac{(K_A P_A)^2}{(1+K_A P_A)^2(1+K_W P_W)}$	$2A\text{-}L + M \longrightarrow$	A-L, W-M	P_A^2 P_A^0
19	$k\frac{(K_A P_A)^2 P_A}{(1+K_A P_A)^2(1+K_W P_W)}$	$A\text{-}L + L + A + M \longrightarrow$	—"—	P_A^2 P_A^0
20	$k\frac{(1+K_W P_W)^2}{16(K_A P_A)^3}\left[\sqrt{1+\frac{4K_A P_A}{1+K_W P_W}}-1\right]^4$	$A\text{-}L\text{-}M + A\text{-}L\text{-}M \longrightarrow$	A-L-M W-M	P_A^2 P_A^0
21	$k\frac{(1+K_W P_W)}{8K_A^2 P_A}\left[\sqrt{1+\frac{4K_A P_A}{1+K_W P_W}}-1\right]^3$	$A\text{-}L\text{-}M + A + L \longrightarrow$	—"—	P_A^1 $P_A^{\frac{1}{2}}$
22	$k\frac{(1+K_W P_W)^2}{8K_A^2 P_A}\left[\sqrt{1+\frac{4K_A P_A}{1+K_W P_W}}-1\right]^3$	$A\text{-}L\text{-}M + A + M \longrightarrow$	—"—	P_A^2 $P_A^{\frac{1}{2}}$
23	$k\frac{(1+K_W P_W)}{32(K_A P_A)^3}\left[\sqrt{1+\frac{4K_A P_A}{1+K_W P_W}}-1\right]^5$	$2A\text{-}L\text{-}M + L \longrightarrow$	—"—	P_A^2 $P_A^{\frac{1}{2}}$
24	$k\left(\frac{K_A P_A(1+K_W P_W)}{1+K_W P_W+\sqrt{K_A P_A(1+K_W P_W)}}\right)^2$	$A'\text{-}L + A'\text{-}L \longrightarrow$	A'-L A''-M W-M	P_A^1 P_A^0
25	$k\frac{K_A P_A(1+K_W P_W)}{(1+K_W P_W+\sqrt{K_A P_A(1+K_W P_W)})^3}$	$2A'\text{-}L + M \longrightarrow$	—"—	P_A^1 $P_A^{-\frac{1}{2}}$
26	$k\frac{\sqrt{K_A P_A}(1+K_W P_W)\,P_A}{(1+K_W P_W+\sqrt{K_A P_A(1+K_W P_W)})^2}$	$A'\text{-}L + M + A \longrightarrow$	—"—	$P_A^{\frac{3}{2}}$ $P_A^{\frac{1}{2}}$

4. Auswertung der Meßergebnisse

4.1 Verfahren

Die Lösung der Bedingungsgleichung [11] zur Konstantenschätzung ist in geschlossener Form möglich, wenn die zu schätzenden Parameter linear in r bzw. S eingehen.
Da die Konstanten im allgemeinen nicht linear in den kinetischen Gleichungen auftauchen, werden die Gleichungen oft durch eine geeignete Transformation linearisiert und dann anhand eines der vielen Verfahren des Linearausgleichs ausgewertet.
Diese Art der Behandlung hat drei große Nachteile:

a) es können Gleichungen auftreten, die nicht linearisierbar sind,
b) die neuen Variablen sind meist zusammengesetzte Ausdrücke aus ursprünglich abhängigen und unabhängigen Variablen,
c) auch die Fehlerverteilung wird transformiert, so daß meist keine Normalverteilung mehr gewährleistet ist.

Die unter b) und c) genannten Tatsachen verletzen wesentliche Voraussetzungen für die Anwendung der bekannten Ausgleichsverfahren; es treten die in V 1.3.1 geschilderten Schwierigkeiten auf. In den Arbeiten (85, 101, 102) wird an einigen Fällen gezeigt, daß solche Schätzungen zu falschen Werten der Konstanten führen können und möglicherweise Gleichungen ausgeschlossen werden, die bei genauerer Auswertung zugelassen werden müßten.
Die genannten Schwierigkeiten lassen sich vermeiden, wenn man Gleichung [11] in der ursprünglichen Form löst. Die Lösung ist jetzt jedoch nicht mehr durch einfache Matrixinversion anzugeben; man muß vielmehr über ein Iterationsverfahren das Minimum schrittweise suchen. Dadurch vergrößert sich der Rechenaufwand erheblich und die Auswertung ist nur noch bei Einsatz von elektronischer Datenverarbeitung sinnvoll.
Ein Überblick über verschiedene Iterationsverfahren ist in (82) zusammengestellt. Wir verwendeten eine erweiterte Gitterpunktsuchmethode, die in (85) vorgeschlagen wird.

4.1.1 Gitterpunktsuchmethode

In dem Verfahren wird das Minimum der Summe [11] auf direkte Weise durch Berechnung von S ($\bar{K}$) für verschiedene Vektoren $\bar{K}$ gesucht.
Zur systematischen Variation von $\bar{K}$ durchsetzt man den Parameterraum mit einem Gitter, das einen Teil des $\bar{K}$-Raumes überdeckt und dessen Gitterpunkte die Stellen darstellen, an denen S ($\bar{K}$) berechnet wird. Nach Auswahl der kleinsten Summe wird in der Nähe des zugehörigen K ein zweites Gitter konstruiert und so fort. Je nachdem, ob die kleinste Summe am Rand oder im Innern des Gitters liegt, wird dessen Ausdehnung vergrößert oder verkleinert undda die Zahl der Gitterpunkte gleich bleibt, ändert sich damit deren Dichte. Im Rahmen der Möglichkeiten der Methode gelingt es auf diese Weise, das Minimum schnell und genau zu bestimmen. Die Prozedur wird abgebrochen, wenn die minimalen Summen zweier aufeinanderfolgender Schritte sich um weniger als 0,1 % unterscheiden.
Das verwendete Rechenprogramm nebst einem Flußdiagramm ist im Anhang beigefügt. Es erlaubt, einen Satz von Meßdaten für konstante Temperatur mit allen vorgeschlagenen Mechanismen in einem Fluß zu vergleichen.
Die minimalen Summen jeden Schrittes mit den zugehörigen Konstanten-(Parameter-)Werten werden ausgedruckt, so daß der Suchprozeß direkt verfolgt werden kann.
Prinzipiell ermöglicht es auch, die Vertrauensintervalle für die geschätzten Konstanten über Beziehung [12] zu konstruieren. Nähere Einzelheiten sind dem Programm direkt zu entnehmen.

4.1.2 Beurteilung der Methode

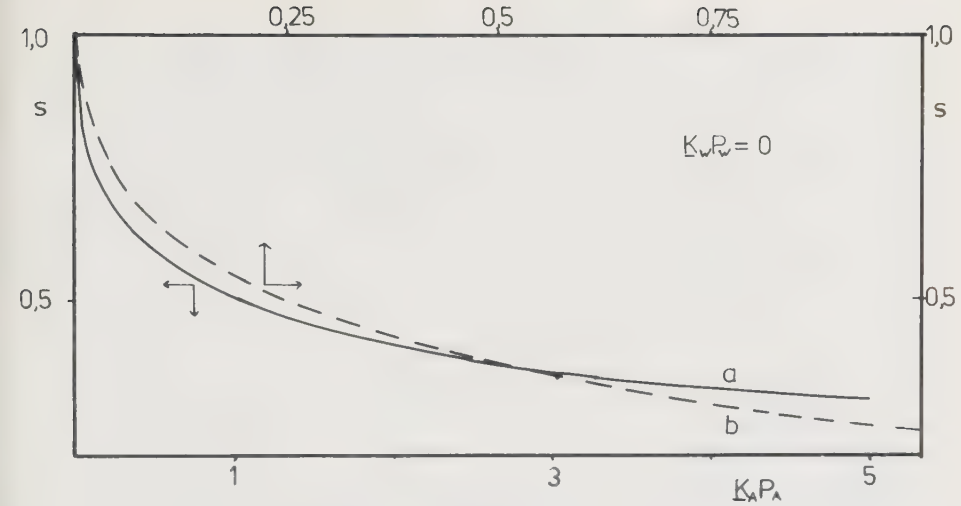
Gegenüber anderen nichtlinearen Ausgleichsmethoden, meist Gradientenmethoden, hat das beschriebene Suchverfahren den Nachteil, daß man oft sehr viele Schritte bis zum Minimum braucht. Damit fällt eine relativ lange Rechenzeit an.

Sie ist jedoch mathematisch sehr einfach, die Prozedur ist leicht überschaubar, und man benötigt keine Ableitungen der Geschwindigkeitsgleichungen nach dem Parameter.
Allen Methoden ist gemeinsam, daß immer eine gewisse Unsicherheit darin besteht, ob man das absolute Minimum gefunden hat oder nicht.
Faßt man die Summe $S(\bar{K})$ als Fläche im Parameterraum auf, ist anschaulich klar, daß mehrere Minima auftreten können. Sofern das Gebiet, in dem das absolute Minimum liegt, nicht überstrichen wird, findet man ein lokales Minimum und damit nicht den bestmöglichen Schätzwert.
Dieser Gefahr kann weitgehendst begegnet werden, wenn man in einer vorausgehenden Abschätzung der Konstanten (vgl. V 4.1.3) deren ungefähren Wertebereich bestimmt und das erste Gitter dorthin legt. Ein weiterer Weg besteht darin, die Suche mehrmals, immer von anderer Stelle beginnend, zu wiederholen.

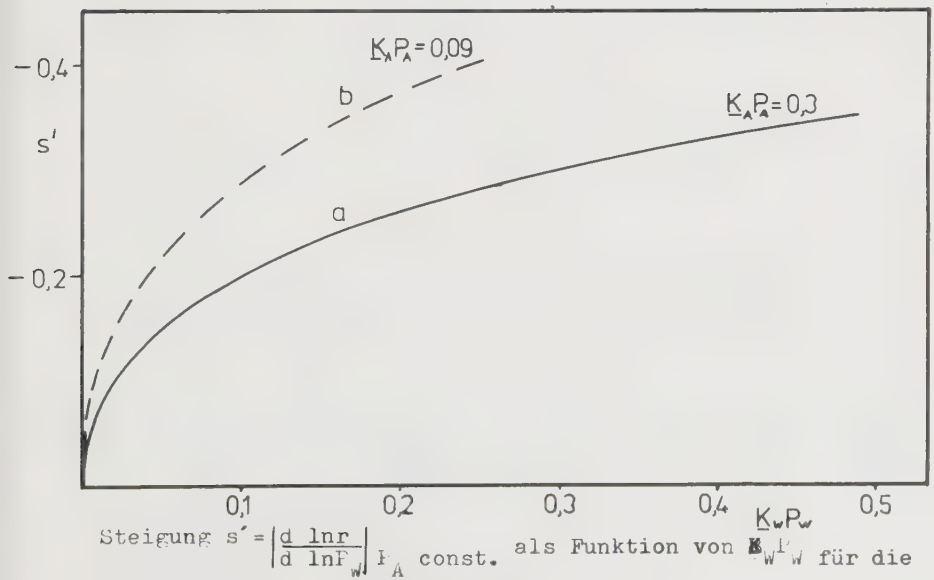
Der Parameterraum ist von vornherein dadurch begrenzt, daß nur positive endliche Werte für die Parameter physikalisch sinnvoll sind.

4.1.3 Abschätzung der Größenordnung der Konstanten

Die kinetischen Gleichungen nach Tabelle I enthalten jede die 3 Konstanten $\underline{k}$, $\underline{K}_A$ und $\underline{K}_W$.
Während die modifizierte Geschwindigkeitskonstante $\underline{k}$ im wesentlichen die Größenordnung der Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, bestimmen $\underline{K}_A$, $\underline{K}_W$ deren Veränderung bei Variation von P_A und P_W.
Bei doppellogarithmischer Auftragung der Meßdaten, wie es in den Abb. 48, 49 geschehen ist, spiegelt sich der Einfluß von $\underline{K}_A$ und $\underline{K}_W$ auf die Form der Abhängigkeit in den Steigungen der Kurven wieder.
Der Zusammenhang zwischen der Steigung $\left(\frac{d\ \ln r}{d\ \ln P_A}\right)_{P_W=0}$ und $\underline{K}_A$, ebenso wie der zwischen $\left(\frac{d\ \ln r}{d\ \ln P_W}\right)_{P_A=\text{const}}$ und $\underline{K}_W$ wird in den Abb. 50 für zwei kinetische Gleichungen, nämlich Gleichungen No. 15 und 17 gezeigt.



Steigung $s = \frac{d\ \ln r}{d\ \ln F_A}$ als Funktion von $K_A P_A$ für Gleichung No 15 - a - und Gleichung No 17 - b -



Steigung $s' = \left|\frac{d\ \ln r}{d\ \ln F_w}\right|_{F_A\ \text{const.}}$ als Funktion von $K_w P_w$ für die Gleichungen 15 - a - und 17 - b -

Abb. 50

Den "experimentellen" Steigungen nach Abb. 48, 49 läßt sich anhand der Diagramme Abb. 50 eindeutig ein Wert $\underline{K}_A P_A$ zuordnen, woraus $\underline{K}_A$ für die betreffende Gleichung folgt, wenn man für P_A einen mittleren Druck annimmt.
Bei bekanntem $\underline{K}_A$ ist das gleiche Verfahren für $\underline{K}_W$ zu wiederholen und schließlich kann dann auch $\underline{k}$ aus der Originalgleichung bestimmt werden.

4.2 Ergebnisse der Auswertung

4.2.1 Beispiel eines Datensatzes

Die nach Abschnitt 4.1.3 größenordnungsmäßig abgeschätzten Konstanten werden als Startwerte für die Gitterpunktsuchmethode vorgegeben.
Das Ergebnis der nichtlinearen Ausgleichung ist in Tabelle II für die Meßdaten nach Abb. 47 aufgeführt. In den Spalten der Tabelle sind angegeben:

Sp. 1 — vorgegebene kinetische Gleichung, entsprechend der Numerierung nach Tabelle I

Sp. 2 - 4 — Endwert der Konstanten am Minimum.
$\underline{k}_A$ und $\underline{K}_W$ haben die Dimension Torr^{-1},
$\underline{k}$ ist in Mol/kg·h angegeben

Sp. 5 — Summe der quadratischen Abweichungen am gefundenen Minimum

Anhand der Argumentation nach Abschnitt V 1.3.3 lassen sich die verträglichen Mechanismen aus der Tabelle II direkt ablesen, wenn man die kritische Summe $S(\bar{K})_{Krit}$ konstruiert hat.

Für den in Tabelle II durchgerechneten Datensatz - 15 Daten, 3 Parameter, $\alpha = 0{,}05$ - ist nach Beziehung [12] und Abschnitt V 1.1.1 $S(\bar{K})_{Krit} = 2{,}9 \cdot S(\hat{\bar{K}})_{Min}$.

T A B E L L E II

No	$\underline{k}$	$\underline{K}_A$	$\underline{K}_W$	$S(\overset{\Delta}{K})$	
1	1,6	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$	×
2	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	×
3	$8,0 \cdot 10^{-1}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	×
4	4,8	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	×
5	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-1}$	$4,5 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	×
6	4,6	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	
7	4,1	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	
8	9,7	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	
9	$4,3 \cdot 10^{-1}$	$6,7 \cdot 10^{-1}$	$5,3 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	×
10	2,9	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	
11	1,5	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	
12	$1,2 \cdot 10^{-1}$	3,4	6,2	$8,9 \cdot 10^{-3}$	×
13	$1,1 \cdot 10^{-1}$	3,2	10,5	$7,1 \cdot 10^{-3}$	×
14	1,8	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	
15	0,71	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	○
16	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	○
17	2,6	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	○
18	$9,8 \cdot 10^{-1}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	×
19	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	
20	$4,8 \cdot 10^{-1}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	
21	$1,1 \cdot 10^{-1}$	3,0	$3,4 \cdot 10^{-1}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$	×
22	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$9,2 \cdot 10^{-6}$	○
23	8,8	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$	×
24	0,44	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	
25	1,9	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	
26	$9,1 \cdot 10^{-2}$	1,9	$3,0 \cdot 10^{-1}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	×

Bei der Vorgabe von 5 % Irrtumswahrscheinlichkeit findet man demnach die in Tabelle II durch o gekennzeichneten Gleichungen No. 15, 16, 17 und 22.
Die durch + gekennzeichneten Gleichungen wurden der Vollständigkeit halber in die Tabelle II aufgenommen. Ihre Summen S $(\hat{\bar{K}})$ sind aber nur untereinander zu vergleichen. Da sich herausstellte, daß diese Gleichungen die Reaktionskinetik bei verschwindendem Wasserpartialdruck nicht beschreiben können, wurde an ihnen der Suchprozeß nicht zu Ende geführt.

4.2.2 Auswahl verträglicher Gleichungen

Auf gleiche Weise wurden 15 Datensätze mit etwa 200 Meßpunkten, die bei unterschiedlichen Temperaturen gewonnen worden waren, durchgerechnet. In allen Fällen gehören die kinetischen Gleichungen No. 15 und 17 zu den möglichen. Sieht man von Reaktionstemperaturen um 100°C ab, wo die durch [14] definierte Reaktionsordnung unter 0,5 liegt, ist auch Gleichung 16 erlaubt.
Die Ergebnisse eines Datensatzes ließen zwar in der Regel außer den genannten Gleichungen noch weitere zu, aber ihre Art variierte von Datensatz zu Datensatz, so daß von den 26 vorgeschlagenen Gleichungen nur No. 15 und 17 alle Meßergebnisse befriedigend beschreiben, wenn Änderungen des Mechanismus im untersuchten Temperaturbereich ausgeschlossen werden. Eine Entscheidung zugunsten einer der beiden Gleichungen ist allerdings anhand der Meßdaten nicht mehr möglich.
Die ausgezogenen Kurven in Abb. 45, 46 und 47 zeigen den theoretischen Kurvenverlauf, der sich nach Gleichung 15 oder 17 mit den zugehörigen Konstanten ergibt. Wir sehen, daß der Verlauf die experimentellen Meßpunkte gut beschreibt und keine systematischen Abweichungen auftreten.

Aus den Fehlersummen am Minimum $S(\hat{\bar{K}})$ - Tabelle II, Spalte 5 - läßt sich der mittlere Fehler der Einzelmessung bezüglich der zugehörigen Gleichungen ermitteln. Für die Gleichungen 15 und 17 liegt dieser mittlere Fehler immer bei etwa 10 %. Der gleiche Fehler von 10 % war in Abschnitt II. bei der Diskussion der Meßanordnung als Fehler für die Einzelmessung abgeschätzt worden.
Während das Auswahlverfahren anhand der kritischen Summe $S(\bar{K})_{Krit}$ lediglich die besten Gleichungen aus einem vorgegebenen Satz von Gleichungen bestimmt und somit nur relative Aussagen erlaubt, zeigt die Übereinstimmung der mittleren Fehler, daß beide Gleichungen die Meßdaten innerhalb der vorgegebenen experimentellen Genauigkeit exakt beschreiben. Auch wenn die Zahl der kinetischen Gleichungen erhöht wird, müssen die hier gefundenen Gleichungen No 15 und 17 unter den erlaubten sein, so daß sie im absoluten Sinne gelten.

4.2.3 Reaktionsmechanismen

Mit den angegebenen Voraussetzungen - Abschnitt V 1. - und der Stationaritätsbedingung, die in der vorliegenden Meßanordnung sicher erfüllt ist, führen beispielsweise die Mechanismen 15a, b, c, d zu einem Ausdruck, der mit Gleichung No 15 identisch ist.
Mechanismus 15a :

α) $A + 2L \rightleftharpoons A'L + A''L$; dissoziative Adsorption an gleichartigen Zentren L

β) $A'L + A'L \xrightarrow{k_2} E + 2L$; irreversible Oberflächenreaktion mit der Geschwindigkeitskonstanten k_2, die zur Ätherbildung (E) führt

γ) $A''L + A''L \xrightarrow{k_3} W'L + W''L$; irreversible Oberflächenreaktion mit der Geschwindigkeitskonstanten k_3

δ) $W'L + W''L \rightleftharpoons W + 2L$; Desorption von dissoziativ adsorbiertem Wasser

- Wie in Abschnitt V 1. bezeichnen wir im folgenden mit kleinen Buchstaben wiederum die Konzentrationen der mit großen Buchstaben bezeichneten Spezies. k_2 und k_3 sind die Geschwindigkeitskonstanten im zweiten bzw. dritten Schritt, und K_A und K_W bedeuten die Gleichgewichtskonstanten von Alkohol und Wasser für die formulierten Adsorptionsschritte. -

Die Stationaritätsforderung ergibt für den Mechanismus 15a:

$$k_3(a''1)\ (a''1) = k_2(a'1)(a'1) \qquad [15]$$

Dies bedeutet, daß die Reaktionen über Schritt ß und Schritt γ im stationären Fall mit gleicher Geschwindigkeit ablaufen, wobei sich die Konstanten k_2 und k_3 sehr wohl unterscheiden können.
Da Hin- und Rückreaktion in den Schritten α und δ als schnell angenommen werden, folgt aus den Gleichgewichtsbedingungen:

$$(a'1)\ (a''1) = K_A a1^2 \ ; \quad (w'1)\ (w''1) = K_W w1^2 \ ;$$

mit [15] ist

$$(a'1) = \sqrt{fK_A a}\,1 \ ; \quad (w'1) = \sqrt{K_W w}\,1 \ ; \quad f = \sqrt{k_3/k_2}$$

Über die Zentrenbilanz

$$1_o = 1 + (a'1) + (a''1) + (w'1) + (w''1)$$

finden wir

$$1 = 1_o \left(1 + \sqrt{fK_A a} + 2\sqrt{K_W w} + \sqrt{K_A a/f} \right)^{-1} .$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist anzusetzen zu

$$r = k_2(a'1)\ (a'1) = k_2 f\ K_A a1 \qquad [16] \ ;$$

in einigen Spezialfällen geht [16] in die durch Gleichung No. 15 definierte Reaktionsgeschwindigkeit $\underline{r} = \underline{r}\ (\underline{k}, \underline{K}_A, \underline{K}_W, P_A, P_W)$ über:

1) Es sei $k_2 \ll k_3$, dann folgt $1/f \ll f$

und $\underline{r} \equiv r$ mit $\underline{K}_A = f\, K_A$

$\underline{K}_W = 4\, K_W$

$\underline{k} = 1_o k_2$

2) Es sei $k_3 \ll k_2$, dann folgt $f \ll 1/f$

und $\underline{r} \equiv r$ mit $\underline{K}_A = K_A/f$

$\underline{K}_W = 4\, K_W$

$\underline{k} = 1_o k_3$

3) Es sei $k_2 = k_3$, dann folgt $f = 1/f$

und $\underline{r} \equiv r$ mit $\underline{K}_A = K_A$

$\underline{K}_W = 4\, K_W$

$\underline{k} = 1_o k_2$

Mechanismus 15 b:

α) $A + 2L \rightleftharpoons A'L + A''L$

ß) $A'L + A'L \xrightarrow{k_2} E + L + QL$; neben Äther wird in diesem Reaktionsschritt das Zwischenprodukt QL gebildet

ɣ) $A''L + A''L + QL \xrightarrow{k_3} W'L + W''L + L$

δ) $W'L + W''L \rightleftharpoons W + 2L$

In diesem Mechanismus führt die Bildung des Zwischenprodukts QL, das für die Reaktion in Schritt ɣ benötigt wird, dazu, daß die Konzentrationen von A'L und A"L im stationären Zustand identisch sind, wenn k_3 groß ist gegen k_2.

Es gilt also $(a'1) = (a''1)$.

Da die Reaktion außerdem im Bereich der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit abläuft, ist $q1$, die Konzentration des Zwischenprodukts, klein gegen die Konzentrationen adsorbierten Alkohols und Wassers, so daß die Zentrenbilanz analog zu Mechanismus 15 a anzusetzen ist.
Der gleiche Rechengang wie im vorangehenden Fall ergibt dann wiederum die kinetische Gleichung No. 15, wobei die dort auftretenden Konstanten folgende Bedeutung haben:

$$\underline{K}_A = 4\,K_A \quad , \quad \underline{K}_W = 4\,K_W \quad , \quad \underline{k} = k_2 1_o$$

Mechanismus 15 c :

$$A + L + M \rightleftharpoons A'L + A''M$$
$$A'L + A'L \xrightarrow{k_2} E + L + QL$$
$$A''M + A''M + QL \longrightarrow W'L + W''M + M$$
$$W'L + W''M \rightleftharpoons W + L + M \quad .$$

Dieser Mechanismus läuft analog zu Schema 15 b , nur nehmen wir hier an, daß die Adsorption an zwei verschiedenartigen Zentren L und M erfolgt.
Mit der früheren Argumentation ergibt sich:

$$(a'1) = (a''m) = \sqrt{K_A a l m}\ ; \quad (w'1) = (w''m) = \sqrt{K_W w l m}$$

$$1_o = 1 + (a'1) + (w'1) + (q1) \cong 1 + (a'1) + (w'1)$$

$$m_o = m + (a''m) + (w''m)$$

Für $1_o = m_o$ folgt:

$$r = 1_o k_2 K_A a \left(1 + \sqrt{K_A a} + \sqrt{K_W w}\right)^{-2} \equiv \underline{r} \quad , \quad \text{mit} \quad \underline{k} = 1_o k_2$$
$$\underline{K}_A = K_A$$
$$\underline{K}_W = K_W \quad .$$

Die Annahme, daß die Gesamtkonzentrationen der Zentren L gleich der Konzentration der Zentren M ist, erscheint für den angegebenen Mechanismus sinnvoll, da zur Adsorption von

Wasser und Alkohol jeweils beide Zentren benötigt werden und deshalb nur Zentrenpaare L-M wirksam werden.
Die Gegenüberstellung der Mechanismen 15a und 15c zeigt, daß man selbst bei einwandfreier Ermittlung der kinetischen Gleichung einer Reaktion aus kinetischen Messungen allein nicht notwendig auf den Mechanismus rückschließen kann. Dagegen führt ein zu Schema 15a analoger Zweizentrenmechanismus nur zu der gleichen kinetischen Gleichung, wenn, wie im Mechanismus 15a Fall 3), k_2 gleich k_3 ist; Mechanismus 15 d.

Ersetzt man den Schritt ß in den Mechanismen 15 durch eine Reaktion gemäß ß' oder ß" :

ß') $A'L + A'L + L$

ß") $A'L + A'L + M$,

bei der zusätzlich ein freies Zentrum in den Reaktionsablauf eingreift, so ergeben sich nach gleicher Rechnung wie oben Ausdrücke für die Reaktionsgeschwindigkeiten, die mit Gleichung No 17 formal identisch sind.
Die Meßergebnisse scheinen deshalb eindeutig darauf hinzuweisen, daß Wasser und Alkohol dissoziativ adsorbiert werden, genügen aber nicht, um zwischen den beiden Möglichkeiten der Oberflächenreaktion zu entscheiden. Hierzu müßte die Reaktion über einen weiteren Druckbereich verfolgt werden, damit man erkennt, ob ihre Geschwindigkeit mit steigendem Partialdruck ein Maximum durchläuft (Gleichung 17) oder nicht (Gleichung 15).

4.2.4 Konstanten

Während das Verfahren zur Auswahl der Gleichungen in diesem Fall relativ sichere Ergebnisse lieferte, traten bei der Konstantenbestimmung große Streuungen auf.
Von Datensatz zu Datensatz variierte $\underline{K}_W$ um bis zu 100 % und die Schwankungen von $\underline{k}$ und $\underline{K}_A$ lagen um bis zu 300 % um den Mittelwert.
Die Temperaturabhängigkeit von $\underline{k}$, $\underline{K}_A$ und $\underline{K}_W$ ist in den Abbildungen 51, 52, 53 aufgetragen; die dort angegebenen Größen sind die Mittelwerte aus allen für eine Temperatur abgeschätzten Konstanten.
Den Abbildungen ist zu entnehmen, daß $\underline{K}_A$ sehr kleine Werte annimmt - Größenordnung 10^{-3} $Torr^{-1}$ - , so daß der Term $\sqrt{\underline{K}_A P_A}$, der in beiden Gleichungen auftritt, in Näherung gegen $(1 + \sqrt{\underline{K}_W P_W})$ zu vernachlässigen ist. Dadurch reduzieren sich die Ausdrücke 15 und 17 zu $\underline{\tilde{r}} = k\, K_A P_A\, (1 + \sqrt{K_W P_W})^{-2}$ bzw. $\underline{\tilde{r}} = k\, K_A P_A\, (1 + \sqrt{K_W P_W})^{-3}$, aus denen sich auf mathematischem Wege nur noch $\underline{k}\, K_A$, aber nicht mehr $\underline{k}$ und $\underline{K}_A$ getrennt bestimmen lassen. Die großen Unsicherheiten bei der Bestimmung von $\underline{k}$ und $\underline{K}_A$ sind auf diesen mathematischen Sachverhalt zurückzuführen. Tatsächlich erweist sich, daß das Produkt $\underline{k} \cdot \underline{K}_A$ nur noch um etwa 50 % schwankt. Genauere Schätzungen für $\underline{K}_A$ mit Schwankungen um 50 % konnten jedoch aus den Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei tieferen Temperaturen und vernachlässigbarem Wasserpartialdruck gewonnen werden, da $\underline{K}_A$ mit fallender Temperatur steigt und $\underline{K}_A P_A$ nicht mehr klein gegen 1 ist. Dies drückt sich bereits im Absinken der Reaktionsordnung bei tieferer Temperatur aus.
Die Temperaturabhängigkeiten der Konstanten liegen nach Abb. 51 - 53 so wie man es erwartet, wenn $\underline{k}$ mit einer Geschwindigkeitskonstanten, $\underline{K}_A$ und $\underline{K}_W$ mit Gleichgewichtskonstanten identifiziert werden. Sofern $\underline{k}$, $\underline{K}_A$, $\underline{K}_W$ keine zusammengesetzten Ausdrücke aus mehreren temperaturabhängigen Konstanten sind, können wir aus Abb. 51 die wahre Aktivierungsenergie zu 26,5 bzw. 25 kcal/Mol, aus Abb. 52 die Adsorp-

tionswärme des Alkohols zu 18 bzw. 12 kcal/Mol
und aus Abb. 53 die Adsorptionswärme des Wassers zu 20 bzw. 24 kcal/Mol bestimmen. Die erstgenannten Werte beziehen sich immer auf Gleichung 15.

4.2.5 Ätherbildung an Al_2O_3

Im gemessenen Bereich zwischen 50 und 250 Torr Alkoholpartialdruck und Temperaturen zwischen 120 und 180°C war die Reaktionsgeschwindigkeit der Ätherbildung an Al_2O_3 wie in früheren Messungen (7) nahezu unabhängig vom Alkoholdruck und wurde durch Wasserzugabe gehemmt.
Die Angaben über das Verhalten von $\underline{r}$ bei hohen Belegungen (in Tabelle I, Spalte 5 unter "$\gg 1$" eingetragen) zeigen sofort, daß 13 der 26 Gleichungen eine solche Kinetik bei verschwindendem Wasserdruck beschreiben können. Genauere Information erwarteten wir daher von der Bearbeitung der Ergebnisse zur Wasserhemmung.
Die Auswertung von etwa 40 Meßdaten bei einer Temperatur (160°C) ergab als mögliche Ausdrücke für die Kinetik die Gleichungen No. 10, 11, 14, 15, 17, 24.
An den Gleichungen fällt auf, daß immer dissoziative Adsorption des Alkohols zugrunde liegt, während über die Adsorptionsstruktur des Wassers nichts ausgesagt werden kann.
Knözinger (7) hatte durch Linearisierung und graphische Auswertung gezeigt, daß Gleichung No. 27

$$\text{No 27} \qquad \underline{r} = r_o a \sqrt{P_A}\ (1 + a\sqrt{P_A} + bP_W)^{-1}$$

$$r_o, a, b = \text{const.}$$

die Kinetik der Ätherbildung an Al_2O_3 beschreibt. Die Bearbeitung dieser Gleichung nach den hier verwendeten nichtlinearen Verfahren ergab, daß auch diese Gleichung noch zugelassen werden muß; ihre Abweichung von den Meßergebnissen ist jedoch gegenüber Gleichung No 17 oder 24 merklich höher.

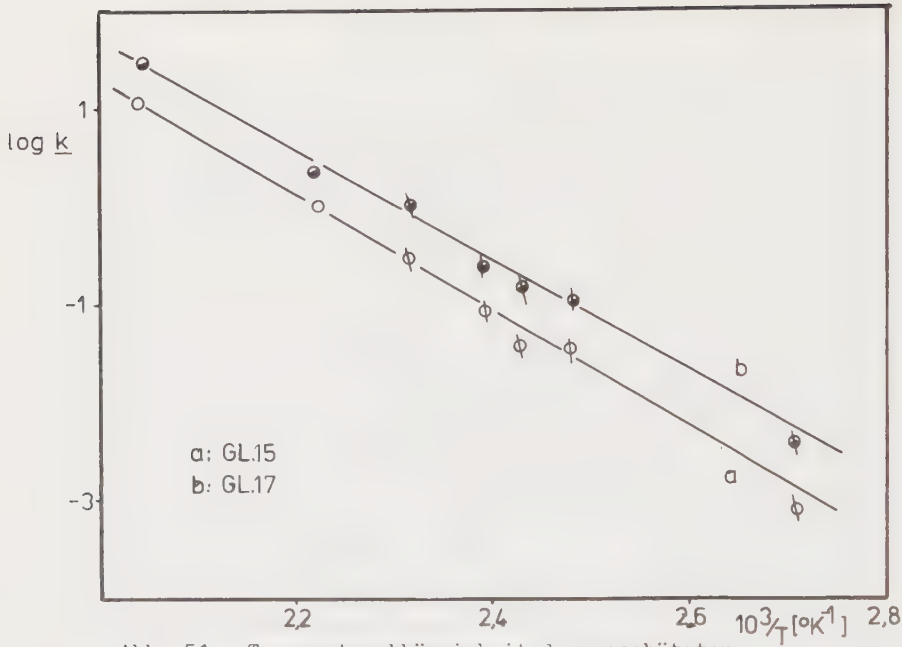


Abb. 51 : Temperaturabhängigkeit der geschätzten Konstanten k; in den durchkreuzten Werten sind Schätzungen aus Messungen bei vernachlässigbarem Wasserdruck enthalten.

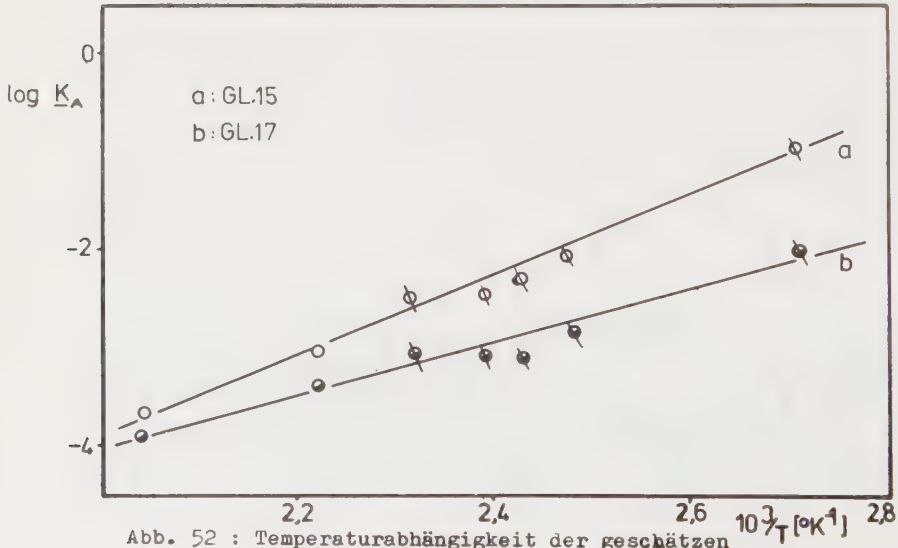


Abb. 52 : Temperaturabhängigkeit der geschätzten Konstanten K_A

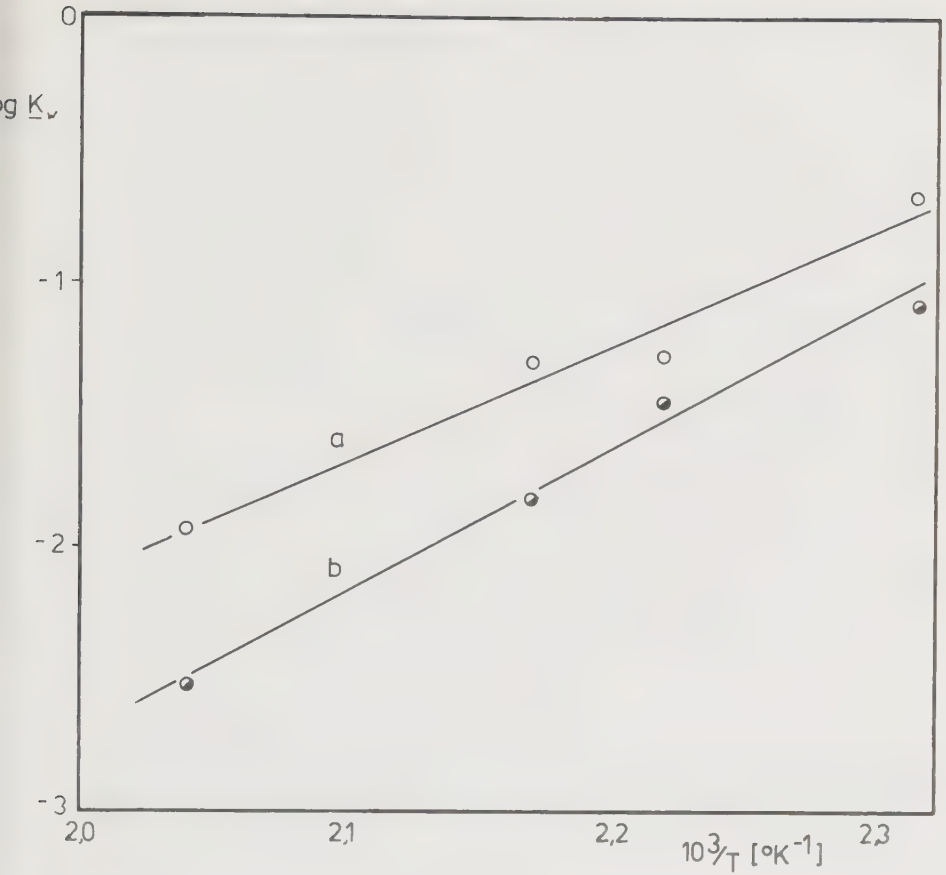


Abb.53 : Temperaturabhängigkeit der geschätzten Konstanten $\underline{K}_W$; a)für Gleichung 15
b)für Gleichung 17

Neben der vergleichsweise großen Unsicherheit bei der Modellauslese ist die Schätzung der auftretenden Konstanten für die vorliegenden Verhältnisse ebenfalls sehr problematisch, was wiederum darauf zurückzuführen ist, daß die Reaktion im gemessenen Druckbereich nach nullter Ordnung verläuft. Die mathematische Struktur der kinetischen Gleichungen ähnelt nämlich immer Ausdrücken der Form $\underline{r} = \underline{k}\,\underline{K}_A P_A (1 + \underline{K}_A P_A + \underline{K}_W P_W)^{-1}$; O. Ordnung weist darauf hin, daß der Term $\underline{K}_A P_A$ groß gegen 1 ist. Die Auswertung der Wasserhemmung ergibt weiterhin, daß das Verhältnis der Konstanten $\underline{K}_W$ zu $\underline{K}_A$ bei den gefundenen Gleichungen zwischen 20 und 30 liegt, und damit ist auch der Term $\underline{K}_W P_W$ bei Wasserpartialdrücken zwischen 1 und 10 Torr groß gegen 1. $\underline{r}$ reduziert sich deshalb auf $\underline{r} = \underline{k}\,(1 + \underline{K}_W P_W / \underline{K}_A P_A)^{-1}$ und durch die Auswertung kann nur noch der Quotient $\underline{K}_W/\underline{K}_A$ bestimmt werden. Gleichung No 24 führt beispielsweise zu Schätzungen von

α) $\underline{k} = 1{,}57\ 10^{-1}$ Mol/kg h, $\underline{K}_A = 7{,}69\ \text{Torr}^{-1}$, $\underline{K}_W = 1{,}94\ 10^{2}\ \text{Torr}^{-1}$

ß) $\underline{k} = 1{,}56\ 10^{-1}$ Mol/kg h, $\underline{K}_A = 8{,}76\ 10^{1}\ \text{Torr}^{-1}$

$\underline{K}_W = 2{,}21\ 10^{3}\ \text{Torr}^{-1}$.

Bei gleichen Quotienten $\underline{K}_W/K_A = 25{,}2$ unterscheiden sich die Summen der Fehlerquadrate der Schätzungen α und ß um weniger als 1 %. Auf weitere Angaben von Konstanten wird deshalb verzichtet.

5. Diskussion der Kinetik

Die Kinetik der Ätherbildung aus Alkoholen wird in der Literatur vielfach über Gleichung No 1, Tabelle I, beschrieben und durch eine bimolekulare Oberflächenreaktion gedeutet (95-97, 102-104). Die Messungen wurden in diesen Fällen alle bei relativ hohen Temperaturen ($> 200^{\circ}C$) und hohen Umsätzen durchgeführt, so daß die Ergebnisse wegen der Produkt-

hemmung, gleichzeitiger Olefinbildung und eventuell modifizierter Hydroxylbelegung der Katalysatoroberfläche nicht unbedingt mit den Messungen bei tieferer Temperatur zu vergleichen sind (105).
Knözinger (7) schlägt für die Reaktion an Al_2O_3 bei Temperaturen bis zu 200°C Gleichung No 27 vor, für die Ätherbildung an Aluminiumsilikat finden Figueras Roca et al. (99) ebenfalls diese Gleichung zur Beschreibung der Kinetik.
Die vorliegenden Ergebnisse lassen Gleichung No 27 für die Reaktion an Al_2O_3 zu, wohingegen Ausdruck 27 mit der Reaktionskinetik an Aluminiumsilikat MOX 170 nicht mehr verträglich sein kann, da er Ordnungen größer als 0,5 nicht wiedergibt. Gleichung No 1 muß für die Reaktionen an beiden Katalysatoren verworfen werden.
Die Unterschiede in der Anwendbarkeit von Gleichung 1 können eventuell noch durch den geschilderten Temperatureffekt erklärt werden, darüber hinaus haftet aber allen genannten Arbeiten der Mangel an, daß nur eine kleine Zahl von Gleichungen bearbeitet worden war. Insbesondere wurden Gleichungen, die sich hier als passend herausstellten, nicht überprüft, so daß die Verträglichkeit jener Meßergebnisse mit dieser Arbeit nicht unbedingt auszuschließen ist.
Kochloefl et al. (106) konnten beispielsweise nachweisen, daß Messungen zur Isopropanoldehydratisierung von Bremer et al. (102), die molekulare Einzentrenadsorption annehmen, ebensogut durch einen Mechanismus mit dissoziativer Adsorption beschrieben werden können.

Bei einer Interpretation der hier ermittelten kinetischen Gleichungen auf der Grundlage der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik kommen wir zu folgenden Aussagen über den Mechanismus:

a) Eine Oberflächenreaktion ist geschwindigkeitsbestimmend;
b) Alkohol wird an beiden Oxiden dissoziativ adsorbiert;
c) Wasser wird an MOX 170 ebenfalls dissoziativ adsorbiert, seine Adsorptionsstruktur an Al_2O_3 kann hier nicht entschieden werden.

Zu a) Die Tatsache einer geschwindigkeitsbestimmenden Oberflächenreaktion wurde bereits in Abschnitt V 2.7 besprochen. Abgesehen von kinetischen Untersuchungen wird sie auch durch Adsorptionsmessungen (45) und IR-spektroskopische Befunde (54, 58, 107, 108) gestützt.

Zu b) Auf dissoziative Adsorption des Äthanols deuten zunächst ebenso die durch Gleichung No 27 beschriebenen Ergebnisse von Knözinger (7) und Figueras Roca et al. (99). Unabhängig von kinetischen Messungen konnte eine dissoziative Äthanoladsorption weiterhin an allen vorliegenden Oxiden durch spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen werden, vgl. Abschnitt IV 3. ; sie führt zu der diskutierten Alkoholatbildung an der Oberfläche.
Die Beteiligung dieses Alkoholats erscheint bei der Ätherbildung an Al_2O_3 gesichert, obwohl noch unterschiedliche Ansichten über den genauen Ablauf der Oberflächenreaktion bestehen (107).
Dagegen konnte gezeigt werden, daß das Alkoholat an Siliciumoxid sehr fest gebunden ist und durch Zerfall oder Teilnahme an einer Oberflächenreaktion unter 200°C kaum zu merklichen Umsätzen beitragen kann. Dies wird durch die kinetischen Messungen, in denen an reinem SiO_2 kein Umsatz gefunden werden kann, bestätigt.
Eine gewisse Diskrepanz ergibt sich erst, wenn man spektroskopische und reaktionskinetische Untersuchungen an MOX 170 vergleicht. Die Spektren zeigen keine Unterschiede zu denen des SiO_2, wohl aber ist eine beachtliche Aktivität bezüglich der Ätherbildung zu beobachten (etwa 10 % der Aktivität von reinem Al_2O_3). Wir können diese Aktivität nur mit dem Aluminiumgehalt des Oxids in Verbindung bringen und identifizieren als aktive Zentren Stellen, an denen Al-Ionen in Tetraederkoordination in das SiO_2-Gitter eingebaut sind (109, 110, 24).
Nimmt man an, daß 1_o^{Si} , die Zentrenzahl pro Oberflächeneinheit an MOX 170, bei einem Aluminiumgehalt von weni-

ger als 1 Gew.% etwa 1 % der Zentrenzahl am reinen Al_2O_3 , 1_o^{Al} , ausmacht, und daß an beiden Oxiden vergleichbare Mechanismen vorliegen, kann das Verhältnis der Frequenzfaktoren k_o^{Si}/k_o^{Al} abgeschätzt werden.
Die statistische Auswertung ergab für die Reaktion an beiden Oxiden effektive Geschwindigkeitskonstanten $\underline{k}$, die in der gleichen Größenordnung liegen. Da $\underline{k}$ im allgemeinen das Produkt aus der Geschwindigkeitskonstanten k und der Zentrenkonzentration darstellt, gilt damit:

$$\underline{k}^{Al} = k^{Al} 1_o^{Al} = k^{Si} 0{,}01\ 1_o^{Al} = k^{Si} 1_o^{Si} = \underline{k}^{Si} \quad ;$$

$$k = k_o \exp(-E/RT) \quad .$$

Weiterhin sind die Aktivierungsenergien E beider Reaktionen mit 26,5 kcal/Mol für MOX 170 und $(25{,}9 \pm 0{,}6)$ für Al_2O_3(7) praktisch identisch, so daß ein Verhältnis von 100:1 für k_o^{Si}/k_o^{Al} folgt. Wird $1/k_o$ als mittlere Lebensdauer einer für die Reaktion maßgebenden Adsorptionsstruktur aufgefaßt, bedeutet obige Abschätzung, daß solche Strukturen am Aluminiumsilikat um den Faktor 100 kurzlebiger sind.
Diese Tatsache zusammen mit der geringeren Konzentration können durchaus erklären, warum die reagierenden Adsorptionsstrukturen an MOX 170 mit Hilfe der IR-Spektroskopie nicht mehr nachzuweisen sind.

Weitere Hinweise auf dissoziative Adsorption des Alkohols an Aluminiumsilikaten (13 % Al-Gehalt) erhielten Figueras Roca et al. (45) aus den Adsorptionsisothermen, die auf gaschromatographischem Wege bis dicht unter die Reaktionstemperatur verfolgt wurden und mit einem Langmuir-Ansatz dissoziativer Adsorption im Einklang standen.
Bei den von uns aufgenommenen Isothermen - vgl. Abschnitt IV - war eine solche Interpretation nicht möglich sie kann aber für den Anteil der reagierenden Alkohol-

strukturen auch aufgrund dieser Messungen nicht ausgeschlossen werden. Dies wird ohne weiteres verständlich, wenn das heterogene Verhalten der hier untersuchten Oberflächen im präkatalytischen Temperaturbereich berücksichtigt wird. Dort war die Existenz mehrerer, nebeneinander bestehender Adsorptionsstrukturen (u.a. dissoziativ adsorbierter Alkohol) sowie nichtspezifischer Wechselwirkung nachgewiesen worden, die alle zur Adsorption beitragen. Insbesondere erklärt sich der Unterschied unserer Isothermen an MOX 170 zu den Isothermen der erwähnten Autoren wiederum durch den wesentlich geringeren Aluminiumgehalt und die damit verbundene geringe Zahl von aktiven Zentren, an denen sich die reaktiven Strukturen bilden können.

Zu c) Über einen kinetischen Ausdruck, der dissoziative Wasseradsorption beinhaltet, wurde bisher noch nicht berichtet, obwohl nahezu alle vorgeschlagenen Mechanismen die Beteiligung von Hydroxylgruppen fordern und in einigen sogar die Kondensation zweier OH-Gruppen als wasserbildender Schritt auftritt (99, 100). In Anbetracht dieser Tatsachen und der bekannten Hydroxylierung von Oxidoberflächen erscheint uns deshalb nicht unwahrscheinlich, daß eine solche Wasseradsorption auch im Mechanismus der Ätherbildung vorliegt.

Im Einklang mit den unter a), b), c) beschriebenen Folgerungen wurden in Abschnitt 4.2.3 einige Mechanismen entwickelt, die zu den gefundenen Gleichungen No 15 und 17 für die Ätherbildung an MOX 170 führen. Während obige Aussagen noch relativ eindeutig aus der kinetischen Analyse folgen und auch in vielen Fällen unabhängig von kinetischen Messungen anderweitig nachgeprüft werden können, ist die Entscheidung zugunsten eines der acht Mechanismen 15a - d und 17a - d anhand der hier vorliegenden Informationen sehr spekulativ.

Folgende Gründe lassen die Mechanismen 15c und 17c wahrscheinlicher als die übrigen erscheinen:

1) Eine dissoziative Adsorption des Alkohols an zwei gleichartigen Zentren ist molekular schwer vorstellbar; in vielen Fällen wird auch die Beteiligung von sauren und basischen Zentren an der Reaktion nachgewiesen (4). Deutet man die dissoziative Alkoholadsorption an Al_2O_3 durch die Alkoxidbildung, sollten beispielsweise die beiden Zentren ein unvollständig koordiniertes Al-Ion und ein Sauerstoff-Ion sein - vgl. Abschnitt IV.3.1 .

2) Bei Annahme von Zentrenpaaren L-M muß für den Mechanismus 15d und entsprechend für 17d gefordert werden, daß die Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_3 der Schritte ß und γ identisch sind, was als kaum gerechtfertigte Einschränkung erscheint.

Schließlich erwartet man, daß in einem realistischen Reaktionsmodell auch die Werte der abgeschätzten Konstanten zu physikalisch sinnvollen Reaktions- und Adsorptionswärmen führen. Nach Abschnitt 4.2.4 finden wir für Mechanismus 15 bzw. 17, daß die wahre Aktivierungsenergie 27 bzw. 25 kcal/Mol beträgt, wenn 1_o, die Gesamtkonzentration der Zentren, nicht temperaturabhängig ist, und erhalten als Adsorptionswärmen für Alkohol 18 bzw. 12 kcal/Mol, für Wasser 20 bzw. 24 kcal/Mol. Durch direkte Messung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit war nach Abschnitt V 2.5 eine scheinbare Aktivierungsenergie E_s von 18 kcal/Mol gefunden worden. Dieser Wert ist verträglich mit den hier ermittelten Werten für die wahre Aktivierungsenergie E und die Adsorptionswärmen q des Alkohols, da die Reaktionsordnung im überstrichenen Temperaturbereich zwischen 0,3 und 0,7 liegt. In solchen Fällen ist

$$E_s = E - \alpha q \quad \text{mit} \quad 0 < \alpha < 1 \quad .$$

Aus den berechneten "wahren" Werten folgt die scheinbare Aktivierungsenergie ziemlich genau, wenn wir eine mittlere Ordnung von 0,5, entsprechend $\alpha = 0,5$, annehmen; dies gilt für beide Mechanismen.

Die errechneten Adsorptionswärmen des Alkohols sind aus den unter Punkt b diskutierten Gründen kaum mit den Wärmen vergleichbar, die aus den Isothermen gewonnen worden waren; man sollte vielmehr erwarten, daß ihre Werte über den dort gefundenen liegen, die im wesentlichen auf Wasserstoffbrückenbindungen und nichtspezifischer Wechselwirkung beruhen.
Diese Argumentation deutet darauf hin, daß Mechanismus 15c, für den sich die Adsorptionswärme des Alkohols zu 18 kcal/Mol ergibt, der realistischere der beiden ist.
Die gleiche Folgerung müssen wir auch aus den Adsorptionswärmen für Wasser ziehen. Während der Wert dieser Wärme nach Mechanismus 15c gut mit gesondert gemessenen Adsorptionswärmen von Wasser an teilweise dehydratisierten Aluminiumsilikaten übereinstimmt (113), erscheint uns eine Wärme von 24 kcal/Mol, die sich nach Mechanismus 17c ergibt, sehr hoch. Zur Desorption des Wassers müßte dann eine Aktivierungsenergie von mindestens dieser Größenordnung aufgebracht werden, und sie wäre vergleichbar mit der Aktivierungsenergie der Oberflächenreaktion. In solchen Fällen ist es jedoch nicht mehr vertretbar, die Oberflächenreaktion als allein geschwindigkeitsbestimmend anzusehen.

Mechanismen zur Beschreibung der Ätherbildung an Al_2O_3 müssen wegen der dissoziativen Alkoholadsorption prinzipiell den in Abschnitt 4.2.3 aufgestellten Modellen sehr ähnlich sein. Modifikationen ergeben sich nur in den Schritten γ und δ, je nachdem, welche Adsorptionsform des Wassers bevorzugt wird.
Eine mechanistische Darstellung der Gleichung 27 ist mit den hier vorgegebenen Annahmen, die zur Aufstellung von bereits 54 Gleichungen geführt hatten- Abschnitt V 3. - nicht mehr möglich.
Sieht man von Gleichung No 27 ab, so besteht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in allen Mechanismen in der Kondensation zweier gleichartiger adsorbierter Spezies, einer Reaktion, die oft vorgeschlagen wird (111, 103, 102, 108). Knözinger und et al. (107) vermuten dagegen aufgrund von spektroskopischen Befunden, daß bei der Oberflächenreaktion

zwei unterschiedlich adsorbierte Alkoholspezies, nämlich das durch dissoziative Adsorption entstandene Alkoxid und eine über Wasserstoffbrücken gebundene Alkoholmolekel zusammentreten; analoge Vorstellungen entwickelten Jain et al. (112). Der Fall unterschiedlicher Adsorptionsstrukturen für die gleiche Molekülart ist in den hier überprüften kinetischen Gleichungen nicht enthalten. Er führt im allgemeinen zu kinetischen Ausdrücken unterschiedlicher Gestalt, die aber alle 4 Konstanten enthalten müssen, nämlich eine Geschwindigkeitskonstante und die Adsorptionskonstanten für Wasser und beide Formen der Alkoholadsorption. Da bereits 3-Parameter-Gleichungen die Meßergebnisse der Ätherbildung zu beschreiben vermögen, ist zu erwarten, daß ähnliche Gleichungen mit 4 Parametern wegen ihrer größeren Unbestimmtheit ebenso gute oder noch bessere Übereinstimmung mit den Messungen zeigen. Aus diesen Gründen erscheint es für die Ätherbildung an Al_2O_3 unmöglich, durch Analyse kinetischer Daten allein eine Entscheidung zugunsten des einen oder des anderen der erwähnten Mechanismen zu fällen.

- An zwei 4-Parameter-Gleichungen wurde versucht, eine Auswertung über die Gridsearchmethode mit dem erweiterten Programm des Anhangs durchzuführen. Vom statistischen Standpunkt aus ist dieser Versuch nur noch sinnvoll, wenn sehr viele Meßdaten in einem weiten Bereich der Variablen gleichzeitig bearbeitet werden. Hierbei ergab sich jedoch, daß die Speicherkapazität der Rechenanlage überschritten wurde, außerdem waren extrem lange Rechenzeiten erforderlich, die in keinem Verhältnis zu den erreichbaren Ergebnissen standen. Der Versuch wurde deshalb abgebrochen - .

Letztere Diskussion zur Kinetik an Al_2O_3 zeigt die allgemeinen Grenzen auf, die der mathematischen Behandlung von kinetischen Messungen gesetzt sind.
Einerseits wird es kaum gelingen, alle nur denkbaren kinetischen Gleichungen bei der Auswertung zu berücksichtigen, andererseits wird auch die Anzahl der beschreibenden Gleichungen

bei der Vergrößerung der vorgegebenen Gleichungszahl zunehmen, so daß alle Ergebnisse der kinetischen Analyse auch von den willkürlich vorgegebenen Möglichkeiten abhängen.
Weiterhin sei daran erinnert, daß eine einzige kinetische Gleichung in vielen Fällen durch mehrere Mechanismen gedeutet werden kann und eine Entscheidung zugunsten einer Möglichkeit wie etwa bei der Reaktion an MOX 170 geschehen, wegen der relativ großen Ungenauigkeit, mit der interpretierbare Konstanten im allgemeinen errechnet werden können, ebenfalls sehr willkürlich ist.
Schließlich kann jeder Mechanismus nur solange etwas aussagen, solange die Voraussetzungen, auf denen die Langmuir-Hinshelwood-Modelle basieren, realistisch sind. Diese Voraussetzungen wurden eingangs ausführlich diskutiert; als wichtigste Annahmen seien nochmals die Existenz eines geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes sowie Homogenität der aktiven Zentren erwähnt, beides Voraussetzungen, auf deren Erfüllung meist nur indirekt geschlossen wird.
Die große Zahl von Einschränkungen bei der Analyse kinetischer Daten unterstreicht somit die Notwendigkeit, kinetische Ergebnisse in Zusammenhang mit Resultaten aus anderen, unabhängigen Messungen zu diskutieren. Hier durchgeführte Untersuchungen der Adsorptionsstruktur mittels gravimetrischer und spektroskopischer Untersuchungen sind zwar mit den Ergebnissen der Kinetik verträglich, können diese aber aus den diskutierten Gründen nicht entscheidend unterstützen.

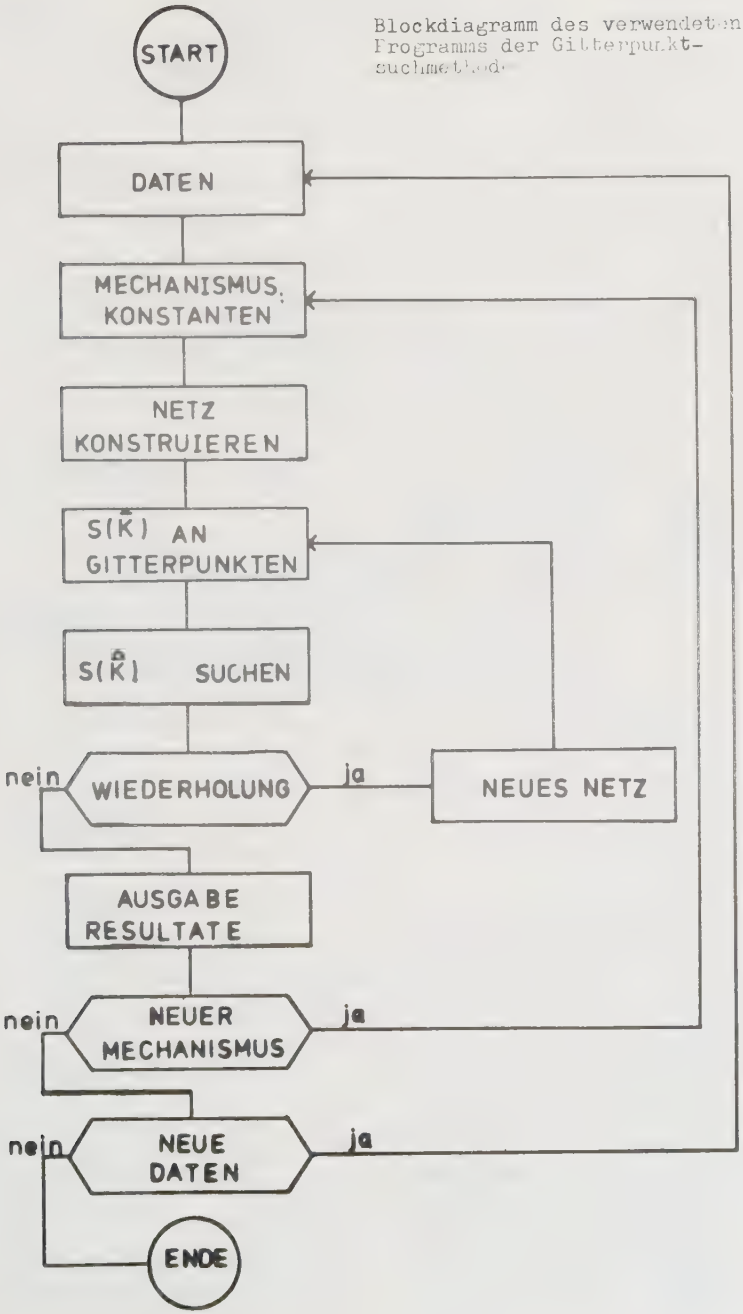
VI. Zusammenfassung

In einem ersten Teil wurde die Adsorption von Äthanol und tertiärem Butanol an Aluminiumoxid, Siliciumoxid und Aluminiumsilikat auf gravimetrischem Wege und mit Hilfe der IR-Spektroskopie untersucht. Beide Methoden lieferten miteinander verträgliche Ergebnisse und ergänzten sich.
Die Alkohole werden an allen Oxiden über Wasserstoffbrücken gebunden. Art und Stärke der Brückenbindung sind jedoch an Aluminiumoxid einerseits und an Siliciumoxid und Aluminiumsilikat andererseits unterschiedlich.
An der relativ polaren Oberfläche des Al_2O_3 bildet sich eine starke Wasserstoffbrücke zwischen der Hydroxylgruppe des Alkohols und einem O^{2-}-Ion der Oberfläche aus, wobei gleichzeitig eine schwächere Wechselwirkung zwischen einer benachbarten Hydroxylgruppe der Oberfläche und dem Sauerstoff des Alkohols besteht. Die Bindungsstärke dieser Strukturen ist so groß, daß sie im untersuchten Temperaturbereich nie vollständig desorbiert werden konnten. Durch quantitative Auswertung der IR-Spektren wurde gezeigt, daß keine anderen über Wasserstoffbrücken gebundene Strukturen in vergleichbaren Konzentrationen existieren können.
An der weniger polaren Oberfläche des SiO_2 geschieht die Brückenbildung durch den Wasserstoff einer Oberflächenhydroxylgruppe zum Sauerstoff des Alkohols. Die Stärke dieser Brücken ist vergleichbar mit der Brückenstärke in flüssigen Alkoholen, und der so gebundene Alkohol ist bei jeder untersuchten Temperatur desorbierbar. Wiederum ließ die quantitative Auswertung der Spektren auf ein Überwiegen dieser Form der Wasserstoffbrücken schließen.
Die Alkohole verhalten sich insofern unterschiedlich, als nur Äthanol mit beiden Oxiden außer der Bindung über Wasserstoffbrücken noch Wechselwirkungen eingehen kann, die zu einer Äthylatbildung führen. An Al_2O_3 kann dieser Vorgang als eine Art dissoziativer Adsorption an einem unvollständig koordinierten Aluminiumion und einem Sauerstoffion verstanden werden, an SiO_2 laufen gleichzeitig Veresterung von OH-Gruppen

und Aufbrechen von Siloxanbrücken ab.
Instabilität der Butylatstruktur und sterische Hinderungen werden dafür verantwortlich gemacht, daß für t-Butanol keine Oberflächenreaktionen beobachtet werden.
Zwischen den Systemen Alkohol-Siliciumoxid und Alkohol-Aluminiumsilikat konnten durch Adsorptionsuntersuchungen keine Unterschiede hinsichtlich der auftretenden Wechselwirkungen gefunden werden.

In einem zweiten Teil wurden die Voraussetzungen diskutiert, die der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik zugrunde gelegt werden müssen. Es wurde ein Verfahren angegeben, das erlaubt, auf systematischem Wege eine nahezu beliebige Anzahl von kinetischen Gleichungen zu entwickeln, und schließlich wurden eigene Messungen zur Ätherbildung aus Äthanol an Aluminiumoxid und Aluminiumsilikat nach statistischen Gesichtspunkten ausgewertet.
Für beide Reaktionen konnten mehrere kinetische Gleichungen gefunden werden, die die Meßergebnisse im Rahmen des experimentellen Fehlers genau beschreiben. Sie beruhen auf dissoziativer Alkoholadsorption und nachfolgender geschwindigkeitsbestimmender Kondensation zweier adsorbierter Bruchstücke des Alkohols. Da jede kinetische Gleichung noch mehrere Interpretationen durch einen Mechanismus zuließ, war die Modellauslese sehr unbestimmt. Es gelang jedoch durch physikalische Interpretation der Konstanten für die Reaktion am Aluminiumsilikat aus acht möglichen Mechanismen einen wahrscheinlichen auszuwählen.
Der Mechanismus steht nicht im Widerspruch zu den Ergebnissen der Adsorptionsmessungen, kann aber durch diese auch nicht weiter unterstützt werden, da die katalytisch relevanten Zentren und Strukturen bei der Adsorption am Aluminiumsilikat nicht zum Tragen kommen. In Anbetracht der vielen, oft sehr schwer überprüfbaren Voraussetzungen der Langmuir-Hinshelwood-Kinetik fassen wir deshalb den gefundenen Mechanismus als Arbeitshypothese auf, die eine gezielte Untersuchung des Systems mit anderen Methoden erleichtert.

Blockdiagramm des verwendeten Programms der Gitterpunktsuchmethode



```
0003*U71PAG-HEG-MEYE                PROG3A LRZ M TR440              30.03.71MV8M1

START BENUTZER-VERWALTUNG MV00

ENDE BENUTZER-VERWALTUNG

# UEBERSETZE, SPRACHE=ALG60,                                         QUELLE=/ FREMDS


START PSRALGOLCOMP  MV 18
MONTAGEOBJEKT  STDHP  WURDE  ERZEUGT

ANFANG PROTOKOLL
'BEGIN'  'COMMENT'
LANGMUIR HINSHELWOOD / ELEY RIDEAL KINETIK MIT PRODUKTHEMMUNG
            TYPE !    A = B + C        A + A = E + W
           R= ANFANGSREAKTIONSGESCHWINDIGKEIT   MOL/KG*STUNDE
           P,G = PARTIALDRUECKE       IN   TORR
           K(A) = GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE
           J(B)  , L(C) = ADSORPTIONSKONSTANTEN
           MS = MECHANISMUSNUMMER
           D = ZAHL DER DATEN
           PARAMETER FUER GRIDSEARCH METHODE = X1,X2,X3,W1,W2,W3,FF.,
'BOOLEAN' FLICK ,TIP                  .,
'INTEGER' A,B,C,I,MS,Y,U,DU,D .,
'REAL' S,X1,X2,X3,W1,W2,W3,F                                          .,
'ARRAY'     P,G,R(/1..50/),K,J,L(/1..10/),TEXT,H(/1..50/)                 .,
'PROCEDURE'  SUBUM(MS).,'VALUE'MS.,'INTEGER'MS .,
         'BEGIN' 'REAL'  ZE,NE,FA,SU,BR,DE                      .,
         'SWITCH' MECH.= MS1,MS2,MS3,MS4,MS5,MS6,MS7,MS8,MS9,MS10,
                MS11,MS12,MS13,MS14,MS15,MS16,MS17,MS18,MS19,
                 MS20,MS21,MS22,MS23,MS24,MS25,MS26,MS27             .,
         'GOTO' 'IF' MS 'LESS'40 'AND' MS 'GREATER'O
          'THEN' MECH(/MS/) 'ELSE' FINIS.,
MS1 .. S.=0  .,
'FOR'I.=1'STEP'1'UNTIL'D'DO'
'BEGIN'
ZE.= J(/B/) * P(/I/) .,
NE.= 1 + ZE + L(/C/)*G(/I/) .,
BR.= ZE/NE.,
DE.=R(/I/)-K(/A/)*BR*BR.,
S.= S + DE*DE .,
'END' I.,
'GOTO' FINIS.,
MS2 .. S.=0  .,
'FOR'I.=1'STEP'1'UNTIL'D'DO'                               'BEGIN'
ZE.= J(/B/) * P(/I/) .,
NE.= 1 + ZE + L(/C/)*G(/I/) .,
DE.=R(/I/)- K(/A/)*ZE*P(/I/)/(NE*NE) .,
S.=S+DE*DE.,
'END' I.,        'GOTO'FINIS.,
MS3 .. S.=0  .,
'FOR'I.=1'STEP'1'UNTIL'D'DO'                               'BEGIN'
ZE.= J(/B/) * P(/I/) .,
NE.= 1 + ZE + L(/C/)*G(/I/) .,
BR.= ZE/NE.,
DE.=R(/I/)- K(/A/)*BR*BR*BR .,
S.=S+DE*DE.,
'END' I.,        'GOTO'FINIS.,
MS4 .. S.=0  .,
'FOR'I.=1'STEP'1'UNTIL'D'DO'
'BEGIN'
ZE.= J(/B/) * P(/I/) .,
NE.= 1+ L(/C/)*G(/I/)     .,
```

```
BR.= SQRT( NE*NE+8*ZE) -NE
FA.=K(/A/)/(256*ZE*ZE).,
DE.=R(/I/)-FA*BR*BR*BR*BR.,
S.= S + DE*DE .,
'END' I.,
'GOTO' FINIS.,
MS5 .. S.=0  .,
'FOR'I.=1'STEP'1'UNTIL'D'DO'                                'BEGIN'
ZE.= J(/B/) * P(/I/) .,
NE.= 1+ L(/C/)*G(/I/)      .,
BR.=SQRT(NE *NE + 8*ZE) - NE.,
FA.= (K(/A/)*P(/I/)) / (64*ZE*ZE).,
DE.=R(/I/)- FA*BR*BR*BR .,
S.=S+DE*DE.,
'END' I.,          'GOTO'FINIS.,
MS6 .. S.=0  .,
'FOR'I.=1'STEP'1'UNTIL'D'DO'                                'BEGIN'
ZE.= SQRT(J(/B/)*P(/I/)) .,
NE.=1+2*ZE+(L(/C/)*G(/I/)).,
BR.=ZE/NE.,
DE.=R(/I/) - K(/A/)*BR*BR.,
S.= S + DE*DE .,
'END' I.,
'GOTO' FINIS.,
MS7 .. S.=0  .,
'FOR'I.=1'STEP'1'UNTIL'D'DO'                                'BEGIN'
ZE.= SQRT(J(/B/)*P(/I/)) .,
NE.=1+2*ZE+(L(/C/)*G(/I/)).,
BR.= ZE/NE.,
DE.=R(/I/)- K(/A/)*BR*BR*BR .,
S.=S+DE*DE.,
'END' I.,          'GOTO'FINIS.,
MS8 .. S.=0  .,
'FOR'I.=1'STEP'1'UNTIL'D'DO'                                'BEGIN'
ZE.= SQRT(J(/B/)*P(/I/)) .,
NE.=1+2*ZE+(L(/C/)*G(/I/)).,
BR.= ZE/NE.,
DE.=R(/I/)- K(/A/)*BR*BR/NE .,
S.=S+DE*DE.,
'END' I.,          'GOTO'FINIS.,
MS9 .. S.=0  .,
'FOR'I.=1'STEP'1'UNTIL'D'DO'                                'BEGIN'
ZE.= SQRT(J(/B/)*P(/I/)) .,
NE.=1+2*ZE+(L(/C/)*G(/I/)).,
BR.= ZE/NE.,
DE.=R(/I/)- K(/A/)*BR*BR*P(/I/)/NE .,
S.=S+DE*DE.,
'END' I.,          'GOTO'FINIS.,
MS10.. S.=0  .,
'FOR'I.=1'STEP'1'UNTIL'D'DO'                                'BEGIN'
ZE.=SQRT(J(/B/)*P(/I/)).,
NE.= 1 + ZE .,
SU.=4*L(/C/)*G(/I/).,
BR.= SQRT (NE*NE+2*SU)-NE .,
FA.=ZE*BR/SU  .,
DE.=R(/I/)- K(/A/)*FA*FA .,
S.=S+DE*DE.,
'END' I.,          'GOTO'FINIS.,
MS11.. S.=0  .,
'FOR'I.=1'STEP'1'UNTIL'D'DO'                                'BEGIN'
ZE.=SQRT(J(/B/)*P(/I/)).,
NE.= 1 + ZE .,
```

```
0003*U718AG-HEG-MEYE                PROG3A LRZ M TR440                30.03.71MV8M1

001140  SU.=4*L(/C/)*G(/I/).,
001150  BR.= SQRT (NE*NE+2*SU)-NE .,
001160  FA.=ZE*BR/SU  .,
001170  DE.=R(/I/)- K(/A/)*FA*FA*FA .,
001180  S.=S+DE*DE.,
001190  'END' I.,          'GOTO'FINIS.,
001200  MS12.. S.=0  .,
001210  'FOR'I.=1'STEP'1'UNTIL'D'DO'                              'BEGIN'
001220  ZE.=SQRT(J(/B/)*P(/I/)).,
001230  NE.= 1 + ZE .,
001240  SU.=4*L(/C/)*G(/I/).,
001250  BR.= SQRT (NE*NE+2*SU)-NE .,
001260  FA.=ZE*BR/SU  .,
001270  DE.=R(/I/)- K(/A/)*FA*FA*FA*P(/I/)/ZE  .,
001280  S.=S+DE*DE.,
001290  'END' I.,          'GOTO'FINIS.,
001300  MS13.. S.=0  .,
001310  'FOR'I.=1'STEP'1'UNTIL'D'DO'                              'BEGIN'
001320  ZE.= SQRT(J(/B/)*P(/I/)) .,
001330  NE.= 1+ZE.,
001340  SU.=4*L(/C/)*G(/I/).,
001350  BR.= SQRT(NE*NE+2*SU) -NE  .,
001360  FA.= ZE*BR*BR /(SU*SU) .,
001370  DE.= R(/I/) - (K(/A/)*P(/I/)*FA) .,
001380  S.=S+DE*DE.,
001390  'END' I.,
001400  'GOTO' FINIS.,
001410  MS14.. S.=0  .,
001420  'FOR'I.=1'STEP'1'UNTIL'D'DO'                              'BEGIN'
001430  ZE.=SQRT(J(/B/)*P(/I/)).,
001440  NE.= 1 + ZE .,
001450  SU.=4*L(/C/)*G(/I/).,
001460  BR.= SQRT (NE*NE+2*SU)-NE .,
001470  FA.=ZE*BR/SU  .,
001480  DE.=R(/I/)- K(/A/)*FA*FA*BR/SU .,
001490  S.=S+DE*DE.,
001500  'END' I.,          'GOTO'FINIS.,
001510  MS15.. S.=0  .,
001520  'FOR'I.=1'STEP'1'UNTIL'D'DO'                              'BEGIN'
001530  ZE.=SQRT(J(/B/)*P(/I/)).,
001540  NE.= SQRT(L(/C/)*G(/I/)) .,
001550  SU.= 1+ZE+NE .,
001560  DE.=R(/I/)- K(/A/)*ZE*ZE/(SU*SU) .,
001570  S.=S+DE*DE.,
001580  'END' I.,          'GOTO'FINIS.,
001590  MS16.. S.=0  .,
001600  'FOR'I.=1'STEP'1'UNTIL'D'DO'                              'BEGIN'
001610  ZE.= SQRT(J(/B/)*P(/I/)) .,
001620  NE.= SQRT(L(/C/)*G(/I/)) .,
001630  SU.= 1+ZE+NE .,
001640  DE.=R(/I/)-(K(/A/)*ZE*P(/I/)/(SU*SU)).,
001650  S.=S+DE*DE.,
001660  'END' I.,
001670  'GOTO' FINIS.,
001680  MS17.. S.=0  .,
001690  'FOR'I.=1'STEP'1'UNTIL'D'DO'                              'BEGIN'
001700  ZE.=SQRT(J(/B/)*P(/I/)).,
001710  NE.= SQRT(L(/C/)*G(/I/)) .,
001720  SU.= 1+ZE+NE .,
001730  DE.=R(/I/)- K(/A/)*ZE*ZE/(SU*SU*SU) .,
001740  S.=S+DE*DE.,
001750  'END' I.,          'GOTO'FINIS.,
```

```
0003*U718AG-NEG-NEYE                PROG3A LRZ M TR440                30.03.71*VAX
001760  MS18.. S.=0  .,
001770  'FOR'I.=1'STEP'1'UNTIL'D'DO'
001780  'BEGIN'
001790  ZE.=J(/B/)*P(/I/).,
001800  NE.=(1+ZE).,
001810  FA.=1+L(/C/)*G(/I/).,
001820  DE.=R(/I/)-K(/A/)*ZE*ZE/(NE*NE*FA).,
001830  S.=S+DE*DE.,
001840  'END' I.,          'GUTO'FINIS.,
001850  MS19.. S.=0  .,
001860  'FOR'I.=1'STEP'1'UNTIL'D'DO'                              'BEGIN'
001870  ZE.=J(/B/)*P(/I/).,
001880  NE.= 1 + ZE .,
001890  FA.=1+L(/C/)*G(/I/).,
001900  DE.=R(/I/)- K(/A/)*ZE*P(/I/)/(NE*NE*FA) .,
001910  S.=S+DE*DE.,
001920  'END' I.,          'GUTO'FINIS.,
001930  MS20..  S.=0       .,
001940  'FOR'I.=1'STEP'1'UNTIL'D'DO'
001950  'BEGIN'
001960  ZE.=J(/B/)*P(/I/).,
001970  FA.=1+L(/C/)*G(/I/).,
001980  BR.=4*ZE/FA.,
001990  NE.=SQRT(1+BR)-1.,
002000  SU.=NE*NE*FA.,
002010  DE.=R(/I/)-K(/A/)*SU*SU/(16*ZE*ZE).,
002020  S.=S+DE*DE.,
002030  'END' I .,              'GOTO'   FINIS .,
002040  MS21 .. S.=0.,
002050  'FOR'I.=1'STEP'1'UNTIL'D'DO'
002060  'BEGIN'
002070  ZE.=J(/B/)*P(/I/).,
002080  FA.=1+L(/C/)*G(/I/).,
002090  BR.=4*ZE/FA.,
002100  NE.=SQRT(1+BR)-1.,
002110  DE.=R(/I/) - K(/A/)*P(/I/)*NE*NE*NE*FA/(8*ZE*ZE) .,
002120  S.=S+DE*DE.,
002130  'END' I .,              'GOTO'   FINIS  .,
002140  MS22 .. S.=0.,
002150  'FOR'I.=1'STEP'1'UNTIL'D'DO'
002160  'BEGIN'
002170  ZE.=J(/B/)*P(/I/).,
002180  FA.= 1 + L(/C/)*G(/I/) .,
002190  BR.=4*ZE/FA.,
002200  NE.=SQRT(1+BR)-1.,
002210  DE.=R(/I/)- K(/A/)*P(/I/)*NE*NE*NE*FA*FA/(8*ZE*ZE) .,
002220  S.=S+DE*DE.,
002230  'END' I .,              'GOTO'   FINIS  .,
002240  MS23..S.=0.,
002250  'FOR'I.=1'STEP'1'UNTIL'D'DO'                              'BEGIN'
002260  ZE.=J(/B/)*P(/I/).,
002270  FA.=1+L(/C/)*G(/I/).,
002280  BR.=4*ZE/FA.,
002290  NE.=SQRT(1+BR)-1.,
002300  SU.=NE*NE*NE*NE*NE /(ZE*ZE*ZE) .,
002310  DE.=R(/I/)- K(/A/)*SU*FA / 32   .,
002320  S.=S+DE*DE.,
002330  'END' I.,          'GOTO'FINIS.,
002340  MS24..S.=0.,
002350  'FOR'I.=1'STEP'1'UNTIL'D'DO'                              'BEGIN'
002360  ZE.=SQRT(J(/B/)*P(/I/)).,
002370  NE.=1+L(/C/)*G(/I/).,
```

```
0003*U71BAG-HEG-HEYE                PROG3A LRZ M TR440              30.03.71*VRM1
002380  FA.=ZE*SQRT(NE).,
002390  SU.=NE + FA .,
002400  DE.=P(/I/)- K(/A/)*FA*FA/(SU*SU) .,
002410  S.= S + DE*DE .,
002420  'END' I.,          'GUTO'FINIS.,
002430  MS25..S.=0.,
002440  'FOR'I.=1'STEP'1'UNTIL'D'DO'          'BEGIN'
002450  ZE.=SQRT(J(/B/)*P(/I/)).,
002460  NE.=1+L(/C/)*G(/I/).,
002470  FA.=ZE*SQRT(NE).,
002480  SU.=NE + FA .,
002490  DE.=R(/I/)- K(/A/)*FA*FA/(SU*SU*SU) .,
002500  S.= S + DE*DE .,
002510  'END' I.,          'GUTO'FINIS.,
002520  MS26..S.=0.,
002530  'FOR'I.=1'STEP'1'UNTIL'D'DO'                          'BEGIN'
002540  ZE.=SQRT(J(/B/)*P(/I/)).,
002550  NE.=1+L(/C/)*G(/I/).,
002560  FA.=ZE*SQRT(NE).,
002570  SU.=NE + FA .,
002580  DE.=R(/I/)- K(/A/)*FA*P(/I/) /(SU*SU) .,
002590  S.= S + DE*DE .,
002600  'END' I.,          'GUTO'FINIS.,
002610  MS27..S.=0.,
002620  'FOR'I.=1'STEP'1'UNTIL'D'DO'
002630  'BEGIN'
002640  ZE.=J(/B/)*P(/I/).,
002650  FA.=1+L(/C/)*G(/I/).,
002660  BR.=SQRT(4*FA+1) -1 .,
002670  DE.=R(/I/) -K(/A/)*ZE*BR*BR*BR*BR/(16*FA*FA*FA*FA) .,
002680  S.=S+DE*DE.,
002690  'END' I .,          'GOTO'   FINIS  .,
002700  FINIS..     'END'       SUBOM    .,
002710  M1.,OUTPUT(1,'('5/'('GRID SEARCH METHODE')'2/')').,
002720  READ(TEXT).,
002730  READ(D).,
002740    'IF'D'EQUAL'0'THEN''GOTO'FINIS 'ELSE' PRINT(TEXT).,
002750    OUTPUT(1,'('2/'('ZAHL DER DATEN..D= ')'2ZD,2/')',D).,
002760    OUTPUT(1,'('/'('     R          P(A)                P(W)       ')'2/')'
002770    'FOR'I.=1'STEP'1'UNTIL' D 'DO'                                  ).,
002780          'BEGIN'   READ(R(/I/),P(/I/),G(/I/)).,
002790             OUTPUT(1,'('/,3ZD,3D,4B,3ZD.2D,4B,3ZD.3D  ')',
002800                R(/I/),P(/I/),G(/I/) ).,
002810        'END' I .,
002820  M2.. FLICK.=TIP.= 'FALSE' .; READ(MS) .,
002830    'IF'MS 'EQUAL' 0 'THEN' 'GOTO' FINIS.,
002840    OUTPUT(1,'('5/'('MECHANISMUS ')'ZD  /')',MS).,
002850  M3.. READ( K(/3/),J(/3/),L(/3/) ).,
002860    X1.=K(/3/)/4.; X2.= J(/3/)/4.; X3.= L(/3/)/4.,
002870    D.=Y.=DU.=1.,
002880                       'GUTO' M4 .,
002890  M11.. D.=D+1.,    DU.=1        .,
002900  M10.. Y.= Y+1                    .,
002910    'IF'Y 'GREATER'15 'THEN''GOTO' MIST.,
002920    'IF' DU 'GREATER' 20 'THEN' 'GOTO' FEHL 'ELSE' DU.=DU+1 .,
002930  M4..   K(/1/).=K(/3/) - 2*X1 .;   K(/2/).=K(/3/) - X1 .,
002940          K(/4/).=K(/3/) + X1 .;  K(/5/).=K(/3/) + 2*X1.,
002950         J(/1/).=J(/3/)-2*X2.;     J(/2/).=J(/3/)-X2.,
002960         J(/4/).=J(/3/)+X2.;     J(/5/).=J(/3/)+2*X2 .,
002970          L(/1/).=L(/3/)-2*X3.;       L(/2/).=L(/3/)- X3 .,
002980          L(/4/).=L(/3/)+ X3.;        L(/5/).=L(/3/)+2*X3   .,
002990  M5..   OUTPUT(1,'('4/'('INTERVAL DER KONSTANTEN..')'/')' ).,
```

```
0003*U718AG-HEG-MEYE                    PROG3A LRZ M TR440              30.03.71MVAM1C

0030005     OUTPUT(1,'('/'('      K1          K5                  KA1          KA5
0030105                 KW1         KW5')'/')'  ).,
003020      OUTPUT(1,'('3(3B,2ZD.5D,3B,2ZD.5D,6B) ')' ,
003030                          K(/1/),K(/5/),J(/1/),J(/5/),L(/1/),L(/5/) ) .,
003040      H(/Y/).=EXP(50).,
003050      'FOR'A.=1'STEP'1'UNTIL'5'DO'   'FOR'B.=1'STEP'1'UNTIL'5'DO'
003060      'FOR'C.=1'STEP'1'UNTIL'5'DO'
003070      'BEGIN'     SUBUM(M3)       .,
003080                  'IF' S 'GREATER' H(/Y/) 'THEN' 'GOTO' M30.,
003090                   H(/Y/).=S.,  W1.=K(/A/).,   W2.=J(/B/).,  W3.=L(/C/).,
003100      M30..  'END'C,B,A.,
003110      K(/3/).=W1.,        J(/3/).=W2  .,    L(/3/).=W3 .,
003120      'IF'K(/3/)'EQUAL'K(/1/)'OR'K(/3/)'EQUAL'K(/5/)'THEN' 'GOTO' M20.,
003130      X1.=X1/2 .,
003140      'IF'J(/3/)'EQUAL'J(/1/)'OR'J(/3/)'EQUAL'J(/5/)'THEN' 'GOTO' M21.,
003150      X2.=X2/2 .,
003160      'IF'L(/3/)'EQUAL'0 'THEN''GOTO' M6.,
003170      'IF'L(/3/)'EQUAL'L(/1/) 'OR'L(/3/)'EQUAL'L(/5/)'THEN''GOTO' M22.,
003180      X3.=X3/2                .,
0031905 M6..OUTPUT(1,'('2/'('       K           KA          KW          SUM
0032005                 ')'/,2B,2ZD.6D,2(2B2ZD.6D),4B,2ZD.6D')',
003210                  K(/3/),J(/3/),L(/3/),H(/Y/)  ) .,
003220          PRINT(H(/Y/) ) .,
003230      'IF'FLICK 'THEN''GOTO' M23.,
003240      'IF' Y 'EQUAL'1'THEN''GOTO' M10.,
003250      'IF' D 'NOTEQUAL'4 'THEN''GOTO'M11.,
003260      F.=H(/Y/)/H(/Y-1/).,
003270      'GOTO''IF'F'LESS' 0.99          'THEN' M10 'ELSE' M2.,
003280    M20..OUTPUT(1,'('2/'('MAX SCHRITT IN K ')''')' ).,
003290      'IF'L(/3/)/4'LESS'2*X3'THEN'X3.=L(/3/)/4 'ELSE'X3.=2*X3  .,
003300      'IF'J(/3/)/4'LESS'2*X2'THEN'X2.=J(/3/)/4'ELSE'X2.=2*X2  .,
003310      'IF'K(/3/)/4 'LESS'2*X1'THEN'X1.=K(/3/)/4 'ELSE'X1.=2*X1  .,
003320      FLICK.='TRUE'.,      'GOTO' M6.,
003330    M21..OUTPUT(1,'('2/'('MAX SCHRITT IN KA')''')' ).,
003340      'IF'L(/3/)/4'LESS'2*X3'THEN'X3.=L(/3/)/4 'ELSE'X3.=2*X3  .,
003350      'IF'J(/3/)/4'LESS'2*X2'THEN'X2.=J(/3/)/4'ELSE'X2.=2*X2  .,
003360      FLICK.='TRUE'.,      'GOTO' M6.,
003370    M22..OUTPUT(1,'('2/'('MAX SCHRITT IN KW')' ')' ).,
003380      'IF'L(/3/)/4'LESS'2*X3'THEN'X3.=L(/3/)/4 'ELSE'X3.=2*X3  .,
003390      FLICK.='TRUE'.,      'GOTO' M6.,
003400    M23..D.=1.,      FLICK.='FALSE'.,      'GOTO' M10.,
003410    FEHL..OUTPUT(1,'('2/'('MAX SCHRITT = 20 MAL')''')' ).,   'GOTO' M 2.,
003420    MIST.. OUTPUT (1,'('2/'(' PSEUDOFNCE ')''')' ).,    'GOTO' M2 .,
003430    FINIS..                         'END'
ENDE PROTOKOLL

ENDE PS&ALGOLCOMP .RECHENZEIT 3,62 SEC.
&MONTIERE


START PS&MONTSEGM  MV 07

ENDE PS&MONTSEGM .RECHENZEIT 2,21 SEC.
& STARTE, DUMP=A-NEST, DNUMMER=1U6'12U8, DATEI=4-STANZ,          DATEN=/ FREMDST

START STDMP



GRID SEARCH METHODE
```

LITERATURVERZEICHNIS

1	M.E. Winfield:	in P.H. Emmett, Catalysis VII Reinhold Publ. Comp., New York, 1960
2	H. Pines; J. Manassen:	Adv. Catalysis 16(1966)49
3	H. Knözinger:	in S.Patai Ed., The Chemistry of Functional Groups, VII, Interscience Publ., London 1971
4	H. Knözinger:	Angew. Chemie 80(1968)778
5	H. Stolz:	Dissertation, München 1969
6	K.H. Yang; O.A. Hougen:	Chem. Eng. Progress 46(1950)146
7	H. Knözinger:	Habilitationsschrift, München 1966
8	H. Knözinger; H. Stolz; H. Bühl; G. Clement; W. Meye:	Chemie-Ingenieur-Technik 42(1970)548
9	R.S. McDonald:	J.Am.Chem.Soc. 79(1957)850
10	A.J. Tyler; F.H. Hambleton; J.A. Hockey:	J.Catalysis 13(1969)35 und 43
11	W.Brügel	Einführung in die Ultrarotspektroskopie, Darmstadt 1969
12	L.H. Little:	Infrared Spectra of Adsorbed Species, Academic Press, London, New York 1966
13	H. Arai; Y. Saito; Y. Yoneda:	Bull.Chem.Soc. Japan 40(1967)731
14	E. Borello; A. Zecchina; C. Morterra; G. Ghiotti:	J.Phys.Chem. 71(1967)2938 und 2945

15	H. Knözinger; H. Stolz:	Kolloid-Z. u. Z. Polymere 223(1968)42
16	W. Meye:	Diplomarbeit, München 1967
17	J.C. Balaceanu; J.C. Jungers:	Bull.Soc.Chim.Belges 60(1951)172
18	D. Kallo; H. Knözinger	Chemie-Ingenieur-Technik 39(1967)676
19	J. Slemrova; M. Kraus:	J.Catalysis 20(1971)172
20	H.P. Boehm:	Kolloid-Z. u. Z. Polymere 227(1968)17
21	M.M. Egorow; W.J. Kvlividze; V.F. Kisselev; K.G. Krassilnikow:	Kolloid-Z. u. Z. Polymere 212(1966)126
22	F.H. Hambleton; J.A. Hockey; J.A.G. Tyler:	Nature 138(1965)208
23	J.J. Fripiat; M.C. Gastuche; R. Brichard:	J.Phys.Chem. 66(1962)805
24	A. Leonhard; S. Suzuki; J.J. Fripiat; C. de Kimpe:	J.Phys.Chem. 68(1964)2608
25	J.H. de Boer; G.M.M. Houben; B.C. Lippens; W.H. Meijs; W.K.A. Walrave:	J.Catalysis 1(1962)1
26	J.B. Peri:	J.Phys.Chem. 69(1965)211 und 220 und 231
27	W.K. Hall; H.P. Leftin; F.J. Cheselske; D.E. OReilly:	J.Catalysis 2(1963)506
28	H.P. Boehm:	Adv. Catalysis 16(1966)179

29	J.B. Peri; A.L. Hensley Jr.:	J.Phys.Chem. 72(1968)2926
30	C.G. Armistead; A.J. Tyler; F.H. Hambleton; S.A. Mitchell; J.A. Hockey:	J.Phys.Chem. 73(1969)3947
31	M.L. Hair:	Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry Marcel Dekker, Inc. New York 1967
32	M. Baverez; J. Bastick:	J.Chim.Phys. 66(1969)935
33	A. Sheglila:	Dissertation, München 1969
34	C.N. Pillai; H. Pines:	J.Am.Chem.Soc. 83(1961)3274
35	B.D. Flokhart; J.R. Leith; R.C. Pink:	Trans.Faraday Soc. 65(1969) 542
36	H.A. Benesi; A.C. Jones:	J.Phys.Chem. 63(1959)179
37	J.B. Peri:	J.Phys.Chem. 70(1966)2937 und 3168
38	J.H. Anderson; K.A. Wickersheim:	Surface Sci. 2(1964)252
39	R.S. McDonald:	J.Phys.Chem. 62(1958)1168
40	M.L. Hair; W. Hertl:	J.Phys.Chem. 73(1969)2372
41	J.A. Hockey:	J.Phys.Chem. 74(1970)2570
42	M.R. Basila:	J.Phys.Chem. 66(1962)2223
43	N.D. Parkyns:	J.Chem.Soc.(A) (1969)410
44	F.Bozon-Verduraz:	J.Catalysis 18(1970)12
45	F. Figueras Roca; P. Renard; L. de Mourgues:	J.Chim.Phys. 65(1968)1393

46	T.L. Hill:	J.Chem.Phys. 17(1949)763
47	R. Sips:	J.Chem.Phys. 18(1950)1024
48	P.H. Emmett:	in P.H.Emmett, Catalysis I Reinhold Publ.Comp.,New York 1954
49	R. Sips:	J.Chem.Phys. 16(1948)490
50	D.N. Misra:	J.Chem.Phys. 52(1970)5499
51	A.A. Babushkin; A.V. Uvarov; L.A. Ignateva:	Materialien des X. Allunionskongresses über Spektroskopie 1957, S. 161
52	A.A. Babushkin; A.V. Uvarov:	Ber.Akad.Wiss.UdSSR 110(1956)581
53	G.K. Boreskov; Y.M. Shtshekotshichin; A.D. Makarov; V.N. Filimonov:	Ber.Akad.Wiss.UdSSR 156(1964)901
54	R.G. Greenler:	J.Chem.Phys. 37(1962)2094
55	D. Treibmann; A. Simon:	Ber.Bunsenges.phys.Chem. 70(1966) S. 562
56	L.J. Bellamy:	Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Dr.Dietrich Steinkopf Verlag, Darmstadt 1966
57	R.O. Kagel:	J.phys.Chem. 71(1967)844
58	A.V. Deo; T.T. Chuang; I.G. Dalla Lana:	J.Phys.Chem. 75(1971)234
59	G.C. Pimentel; A.L. McClellan:	The Hydrogen Bond W.H. Freeman and Company, San Francisco-London 1960
60	W. Luck:	Naturwissenschaften 52(1965)25 und 54(1967)601
61	P.A. Kollman; L.C. Allen:	J.Chem.Phys. 51(1969)3286

62	J.L. Carter; P.J. Lucchesi; P. Corneil; D.J.C. Yates; J.H. Sinfelt:	J.Phys.Chem. 69(1965)3070
63	H. Knözinger; H. Bühl; E. Ress:	J.Catalysis 12(1968)121
64	A.N. Sidorov:	Zh.Fiz.Khim. 30(1956)955
65	R.S. McDonald:	J.Phys.Chem. 62(1958)1175
66	L.D. Beliakova; A.V. Kiselev:	Dokl.Akad.Nauk. SSSR 70(1950)441
67	M.J.D. Low; Y. Harano:	J.Res.Inst.Catalysis, Hokkaido Univ. 16(1968)271
68	L.Kubelkova; P. Schürer; P. Jiru:	Surface Sci. 18(1969)245
69	V.Y. Davidov; A.V. Kiselev; V.J. Lygin:	Russ. J.Phys.Chem.English Transl. 37(1963)243
70	E. Borello; A. Zecchina; C. Morterra:	Atti Accad.Sci. A (Torino) 98(1963/64)1139
71	H.P. Boehm:	Adv. Catalysis 16(1966)179
72	G.M. Huggins:	J.Phys.Chem. 65(1961)1881
73	M. Bodenstein:	Z.Physikal.Chemie 85(19)329
74	W. Jost:	in G.-M.-Schwab, Handbuch der Katalyse I (1941)64
75	R. Aris:	Ind.Engng.Chem. 61(1969)17
76	C. Wagner:	Z.Physikal.Chemie, N.F. 64(1969)49
77	R.M. Noyes:	Progr.Reaction Kinetics 2(1964)339 G. Porter, Pergamon Press

78	J.G. Tolpin; G.S. John; E. Field:	Adv.Catalysis 5(1953)217
79	G.D. Halsey:	J.Phys.Chem. (1949)759
80	S.S. Roginski:	Adsorption und Katalyse an inhomogenen Oberflächen, Akademie-Verlag, Berlin 1958
81	J.Horiuti; T. Nakamura:	Adv. Catalysis 17(1967)1
82	Y. Bard; L. Lapidus:	Catalysis Reviews 2(1969)67
83	B.L. van der Waerden:	Mathematische Statistik, Berlin, Göttingen, Heidelberg (1965), 2. Auflage
84	E.M.L. Beale:	J.Roy.Stat.Soc. B22(1960)41
85	V. Hancil; P. Mitschka; L. Beranek:	J. Catalysis 13(1969)435
86	Landolt-Börnstein,	"Zahlenwerte und Funktionen", 6. Auflage, Teil 2/4, Springer, Berlin 1961
87	G. Damköhler:	Der Chemie-Ingenieur III/1, Leipzig 1937
88	R. Menold:	Chemie-Ingenieur-Technik 34(1962)769
89	H. Noller; P. Andreu; G.-M. Schwab:	Z.phys.Chem.NF 36(1963)180
90	P.B. Weisz; C.D. Prater:	Adv. Catalysis 4(1954)144
91	F. Figueras Roca; L. de Mourgues; Y. Trambouze:	J.Catalysis 14(1969)107
92	L. Lapidus; T.I. Peterson:	A.I.Ch.E.Journal 11(1965)891
93	J.B. Peri; R.B. Hannan:	J.Phys.Chem. 64(1960)1527

94	O.V. Krylov:	Z.fiz.Chim. 39(1965)2656
95	D.N. Miller; R.S. Kirk:	A.I.Ch.E.Journal 8(1962)183
96	J.R. Kitrell; R. Mezaki:	A.I.Ch.E.Journal 13(1967)389
97	L. Kabel; L.N. Johanson:	A.I.Ch.E.Journal 8(1962)621
98	A. Nohl; C. Pralus; G. Serban; F. Figueras; L. de Mourgues; Y. Trambouze:	J.Chim.Phys. 66(1969)2001
99	F. Figueras Roca; L. de Mourgues; Y. Trambouze:	J. Catalysis 14(1969)107
100	F. Figueras Roca; A. Nohl; L. de Mourgues; Y. Trambouze:	Trans.Faraday Soc. 67(1971)1155
101	J.R. Kitrell; W.G. Hunter; C.C. Watson:	A.I.Ch.E.Journal 12(1966)5
102	H.Bremer; U. Werner:	Chem.Techn. 21(1969)353
103	J.H. Butt; H.Bliss; C.A. Walker:	A.I.Ch.E.Journal 8(1962)42
104	H.J. Solomon; H. Bliss; J.B. Butt:	I.u.E.Chem.Fundamentals 6(1967)325
105	J.E. Dabrowski; J.B. Butt; H. Bliss:	J.Catalysis 18(1970)297
106	K. Kochloefl; H. Knözinger:	Ber.Bunsenges.physik.Chem. 75(1971)840
107	H. Knözinger; H. Stolz:	Ber.Bunsenges.physik.Chem. 74(1970)1056
108	Y. Soma; T. Onishi; K. Tamaru:	Trans.Faraday Soc. 65(1969)2215
109	J.D. Danforth:	Actes du II^{e} Cong.Int. Catalysis, Paris, 1(1960)1271

110 D. Barthomeuf; D. Ballivet; R. Devaux; Y. Trambouze: Bull.Soc.chim. 5(1967)1495

111 K.V. Topchieva; K. Yun-Pin; I.V. Smirnova: Adv.Catalysis 9(1957)799

112 I.R. Jain; C.N. Pillai: J.Catalysis 9(1967)322

113 E.B. Cornelius; T.H. Milliken; G.A. Mills; A.G. Oblad: J.Phys.Chem. 59(1955)809

Lebenslauf

Am 9. September 1941 wurde ich, Wolfgang Albert Meye, als Sohn des Physikers Dr. Albert Meye und seiner Ehefrau Dora, geb. Kroll in Berlin geboren. Ende des Krieges fiel mein Vater.

In Berlin besuchte ich Grund- und Oberschule und legte 1960 meine Reifeprüfung am neusprachlichen Freiherr-vom-Stein-Gymnasium in Berlin-Spandau ab.

Anschließend begann ich mit dem Studium der Physik an der Freien Universität Berlin. Zum Wintersemester 1962/63 ging ich an die Universität München und bestand dort im Frühjahr 1963 meine Vordiplomprüfung für Physik. Nach Anfertigung meiner Diplomarbeit zur Katalyse an Halbleitern am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München legte ich 1967 meine Diplomhauptprüfung für Physik ab.

Ab 1968 arbeite ich an der vorliegenden Dissertation.

In den Jahren 1968 und 1970/71 war ich als Assistent am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München angestellt.